PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-080569

(43)Date of publication of application: 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C08L101/00 C07D401/14 C08K 5/3492 CO8L 23/00

(21)Application number : 10-199572

(71)Applicant: CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING

INC

(22)Date of filing:

30.06,1998

(72)Inventor: GALBO JAMES P

GRACE HENRY C HORSEY DOUGLAS W

SOLERA PETER

SRINIVASAN RANGARAJAN

(30)Priority

Priority number : 97 885613

Priority date: 30.06.1997

Priority country: US

(54) N,N',N"'-TRI(2,4-BIS((1-HYDROCARBYLOXY-2,2,6,6-TETRAMETHYLPIPERIDIN-4-YL) ALKYLAMINO)-S-TRIAZIN-6-YL)-3,3'-ETHYLENEDIIMINODIPROPYLAMINE, ITS ISOMER AND CROSSLINKED DERIVATIVE AND POLYMER COMPOSITION STABILIZED WITH THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare the mixture of ethylenediiminodipropylamine derivatives, and to obtain a polymer composition stabilized with the mixture. SOLUTION: A mixture comprises N,N',N"-tris{2,4-bis[(1-hydrocarbyloxy2,2,6,6tetramethylpiperidin-4-yl)alkylamino]-s-triazin-6-yl]-3,3' ethylenediiminodipropylamine, its isomer and its crosslinked derivative. The mixture is produced by reacting 2,4-bis [(1hydrocarbyloxy-2,2,6,6- tetramethylpiperidin-4-yl)alkylamino]-6chloro-s-triazine with N,N'bis(3- aminopropyl)ethylenediamine. The mixture is effective for stabilizing agricultural films exposed to insecticides, polyolefins containing halogenated flame retardants, and thermoplastic polyolefins containing pigments.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

四公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80569

(43)公開日 平成11年(1999) 3月26日

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全30頁)

(21)出願番号 特願平10-199572

(22)出顧日 平成10年(1998)6月30日

(31) 優先権主張番号 0 8 / 8 8 5 6 1 3 (32) 優先日 1 9 9 7 年 6 月 3 0 日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 396023948

チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国, 4057 パーゼル, クリベツクシュトラーセ 141

(72)発明者 ジェイムズ ペーター ガルボ

アメリカ合衆国、ニューヨーク 12594、ウィングデール、ホワイト ファームロード 28

(74)代理人 弁理士 萼 経夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N, N', N''' ートリス $\{2, 4- \forall Z \ [\ (1- \forall F \cup D)))$ トラメチルピペリジンー $\{4- \forall Z \ [\ (1- \forall F \cup D))]$ ー $\{5- \forall F \cup C \}$ トラメチルピペリジンー $\{5- \forall F \cup C \}$ アルキルアミノ [-1] ー[-1] トラメチルピペリジンー[-1] アルキルアミノ [-1] ー[-1] トラスチルピペリジンー[-1] アルキルアミノ [-1] トラスチルピペリジンー[-1] アルキルアミノ [-1] アルキルアミノ [-1] トラスチルピペリジンー[-1] アルキルアミノ [-1] アルキルアジンー[-1] アルキルアミノ [-1] アルキルア [-1] アルトルア [-1] アルキルア [-1] アルトルア [-1] アルトル [-1] アルトル [-1] アルトル [-1] アルトル [-1] アルトル [-1] アルトル

(57)【要約】

【課題】 エチレンジイミノジプロピルアミン誘導体の 混合物および該混合物により安定化されたポリマー組成 物の提供。

【解決手段】 N, N', N'''-トリス {2,4-ビス [(1-ヒドロカルビルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピベリジン-4-イル) アルキルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイミノジプロピルアミン、その異性体およびその架橋型誘導体の混合物。2,4-ビス [(1-ヒドロカルビルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アルキルアミノ]-6-クロロ-s-トリアジンをN, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンと反応させることにより製造される。この混合物は殺虫剤に曝される農業用フィルム、ハロゲン化難燃剤を含むポリオレフィン、および顔料を含む熱可塑性ポリオレフィンを安定化させるために有効である。

【特許請求の範囲】

【簡求項1】 (a) 熱、酸化または光により誘導される分解を受けやすい有機材料、および(b) N, N', N'', - トリス $\{2, 4-$ ピス[(1- ヒドロカルピルオキシ- 2, 2, 6, 6- テトラメチルピペリジン- 4-イル)アルキルアミノ]- s - トリアジン- 6 - イ

N - 3, 3' - エチレンジイミノジプロピルアミン; N, N', N'' - N -

R₁NH-CH₂CH₂NR₂CH₂CH₂NR₃CH₂CH₂CH₂NHR₄ (I

$$T-E_1-T_1$$
 (II)

$$T-E_1$$
 (IIA)

$$G-E_1-G_1-E_1-G_2$$
 (III)

(式中 E は、

を表し、E、は

を表し、

式Iで表されるテトラアミンにおいて、R、およびR、はs-トリアジン部分Eを表し、そしてR、およびR、の一方はs-トリアジン部分Eを表し、R、およびR、の他方は水素原子を表し、Rはメチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基を表し、R、は1ないし12個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

式IIまたはIIAで表される化合物において、Rがシクロヘキシル基またはオクチル基を表すとき、TおよびT、はそれぞれ、式Iに関して定義されたようなR、ないしR、により置換されたテトラアミンを表し、式中(1)

40 それぞれのテトラアミンにおけるs-トリアジン部分Eの1つが、2つのテトラアミンTおよびT」の間で架橋を形成するE」により置き換えられ、あるいは(2) 該テトラアミンの2つのE部分が1つのE」と置き換えられる式IIAにおけるように、E」は同一のテトラアミンTにおいて両末端を有することができ、あるいは(3)テトラアミンTの3つのs-トリアジン置換基の全ては、TおよびT」を連結させる1つのE」ならびにテトラアミンTにおいて両末端を有する二番目のE」のようなE」を表すことができ、Lはシクロへキサンジイル基を表し、

式IIIで表される化合物において、G、G、およびG、はそれぞれ、式Iに関して定義されたようなR、ないしR、により置換されたテトラアミンを表すが、例外としてGおよびG、はそれぞれ、E、により置き換えられた1つのsートリアジン部分Eを有し、そしてG、はE、により置き換えられた2つのsートリアジン部分Eを有し、そのためGおよびG、の間に架橋が存在し、G、およびG、の間に二番目の架橋が存在する。)で表される架橋型誘導体の混合物を含む、熱、酸化または光により誘導される分解に対して安定化された組成物。

【 請求項2 】 有機材料(成分(a))が天然、半合成または合成有機ポリマー、特にポリオレフィンである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 成分(b)の化合物のEおよびE」部分において、Rがシクロヘキシル基またはオクチル基を表し、R, がプチル基を表す請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 安定化された組成物の0.005ないし5重量%の量で成分(b)を含む請求項1に記載の組成物。

(2'ーヒドロキシフェニル)ーベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルーsートリアジン、金属ステアレート、酸化金属、有機リン化合物、フラノン酸化防止剤、ヒドロキシルアミン、立体障害性アミンおよびその混合物からなる群から選ばれる補助添加安定剤の少なくとも一種を有効安定化量で含む請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 成分(a)が、殺虫剤に曝される、またはハロゲン化難燃剤を含むポリオレフィンである請求項2に記載の組成物。

10 【 請求項7 】 N, N', N', ', -トリス {2, 4-ピス [(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アルキルアミノ] -s-トリアジン-6-イル } -3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミン; N, N', N', -トリス {2, 4-ピス [(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アルキルアミノ] -s-トリアジン-6-イル } -3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミンならびに式 I、II、IIAおよびIII

【請求項5】 さらに、フェノール系酸化防止剤、2- 20

R₁NH-CH₂CH₂NR₂CH₂CH₂NR₃CH₂CH₂CH₂NHR₄ (I)

 $T-E_1-T_1$ (II)

 $T-E_1$ (IiA)

 $G-E_1-G_1-E_1-G_2$ (III)

(式中 Eは、

ÓR

ÒR

30 を表し、E, は

を表し、

式Iで表されるテトラアミンにおいて、R、およびR、はsートリアジン部分Eを表し、そしてR、およびR、の一方はsートリアジン部分Eを表し、R、およびR、の他方は水素原子を表し、Rはメチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基を表し、R、は1ないし12個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

式IIまたはIIAで表される化合物において、Rがシクロへキシル基またはオクチル基を表すとき、TおよびT」はそれぞれ、式Iに関して定義されたようなR」ないり、R、により置換されたテラアミンを表し、式中(1)をれぞれのテトラアミンにおけるsートリアジンでである。とのテトラアミンTおよびT」の間で発えられ、あるいは(2)を形成するE」により置き分が1つのE」と置きタアミンの2つのE部分が1つのE」と関きアミンであるいは同一のテトリアミンの3つのsートリアジンとは表することができ、あるいは、TおよびT」を連結させる1つのE」なら、TおよびT」を連結させる1つのE」なら、TおよびT」を連結させる1つのE」なら、TおよびT」を連結させる1つのE」なら、アミンTによいて両末端を有する二番目のE」のよりまたはオクタンジイル基を表し、

【請求項8】 Rがシクロヘキシル基またはオクチル基を表す請求項7に記載の化合物の混合物。

【請求項9】 2ないし4当量の2,4ービス[(1-ヒドロカルビルオキシー2,2,6,6-テラメチルピペリジン-4-イル)プチルアミノ]-6-クロローsートリアジンを1当量のN,N*ービス(3-アミノプロビル)エチレンジアミンと反応させることにより得る

____O OR

ことが可能な組成物。

【請求項10】 2ないし4当量の2, 4-ピス[(1 -ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テラメチル ピペリジン-4-イル) プチルアミノ] -6-クロロs-トリアジンを1当量のN, N'-ビス(3-アミノ プロピル)エチレンジアミンと反応させることからなる 請求項7に記載の、N, N', N', ートリス {2, 4-ビス[(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アルキルアミ ノ] -s-トリアジン-6-イルト-3, 3'-エチレ ンジイミノジプロピルアミン; N, N', N''-トリ ス $\{2, 4- \forall \lambda [(1- \forall \mu) \mu) \mu \lambda + \mu \lambda +$ 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アル キルアミノ] -s -トリアジン-6 -イル} - 3, 3' - エチレンジイミノジプロピルアミンならびに式 1、1 I、IIAおよびIII で表される架橋型誘導体の混合物を 製造する方法。

30 【請求項11】 ヒドロカルビルオキシ基がオクチルオキシ基またはシクロヘキシルオキシ基を表し、2.5ないし3当量の該s-トリアジンを1当量の該アミンと反応させる請求項10に記載の方法。

【請求項12】 以下の化合物、

0 b) N, N', N', - h h l 2, 4 - l l c l h c h c l c l c c l c c l c c l c c l c c l c c l c

ロピル) エチレンジアミンと反応させることにより得る 50~ d) N,~ N',~ N',~ - トリス $\{2,~$ 4 - ピス[(1 -

オクチルオキシー2,2,6,6-テトラメチルピペリ ジン-4-イル) n-プチルアミノ]-s-トリアジン -6-イルト-3, 3'-エチレンジイミノジプロピル アミン:

e) N, N', N''' - トリス {2, 4 - ピス [(1 -メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン -イル - 3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミ ン;

メトキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンー 4-イル) n-プチルアミノ] -s-トリアジン-6-イル 1 - 3 , 3 ' - エチレンジイミノジプロピルアミ ン。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的に、選択さ れたN, N', N'''-トリス {2, 4-ビス [(1 -ヒドロカルビルオキシ-2,2,6,6-テトラメチ ルピペリジン-4-イル)アルキルアミノ] -s-トリ アジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイミノジプ ロピルアミン、その純粋な異性体、および架橋型誘導 体、ならびにそれらにより安定化されたポリマー組成物 に関する。

[0002]

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】本発明の 化合物は、その低い塩基性度のため、より塩基性である 立体障害性アミン安定剤の活性がポリマー基体との相互 作用により非常に減少するポリマー組成物の安定化にお いて、特に有用性がある。本発明の化合物が特に有効で 30 あるポリオレフィン組成物の例には、ハロゲン化難燃剤 の分解からの酸性残基が通常の立体障害性アミン安定剤 を失活させる難燃剤ポリオレフィン、殺虫剤からの酸性 残基が通常の立体障害性アミン安定剤の活性を妨害する 温室フィルムおよび農業用の根おおいフィルム、そして 塩基性立体障害性アミン安定剤との相互作用が基材の着 色を妨害する熱可塑性のポリオレフィンが含まれる。

【0003】R、ないしR、が全てEを表す式Iにより

示されるN、N'、N''、N'''ーテトラキス置換 型立体障害性アミンは、様々な環境の、および熱硬化性 自動車塗料、ポリオレフィン、および非ポリオレフィン の適用において、より塩基性が低く、ポリマーと相互作・ 用を示さない安定剤として、米国特許5004770 号、5096950号、5204473号、51128 90号および5124378号ならびに欧州特許出願3 09402A1号に示されるように特許を受けている。 特に、N, N', N'', N''' - テトラキス (2. f) N, N', N', -トリス {2, 4-ビス [(1-10 4-ビス [(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) プチルアミ ノ] -s-トリアジン-6-イル} -3, 3'-エチレ ンジイミノジプロピルアミンおよびそのオクチルオキシ 類似体は、ウィンター (Winter) 等により米国特許52 04473号の実施例62および67にそれぞれ示され る。この同一の特許は請求項25において1-メトキシ 類似体も請求する。上述の特許のいずれにも、有機基材 における、これらのテトラ置換型 s - トリアジン立体障 害性アミン安定剤に関する特別な性能のデータを含むも 2.0 のがない。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、この化合物が テトラアミン骨格において1つの置換されない窒素原子 を有する点で、従来技術と異なる。さらに、オリゴマー 状N-ヒドロカルビルオキシ立体障害性アミン安定剤を 記載する米国特許5015682号を含む従来技術に は、式IIおよびIIIにより示される架橋型構造を表すも のがない。

【0005】本発明は、N, N', N'' - トリス $\{2, 4 - \forall Z [(1 - \forall F - \nabla F) + \nabla F + \nabla F - C, \}$ 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アル キルアミノ] -s-トリアジン-6-イル} -3.3' -エチレンジイミノジプロピルアミン; N, N', N''-トリス {2, 4-ビス [(1-ヒドロカルビル オキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4 -イル)アルキルアミノ] -s-トリアジン-6-イ らびに式I、II、IIAおよびIII

R1NH-CH2CH2CH2NR2CH2CH2NR3CH2CH2CH2NHR4 (1)

> T-E1-T1 (II)

T-E, (IIA)

G-E1-G1-E1-G2 (III)

(式中Eは、

を表し、式Iで表されるテトラアミンにおいて、R、お よびR、はs-トリアジン部分Eを表し、そしてR、お よびR、の一方はs-トリアジン部分Eを表し、R、お よびR、の他方は水素原子を表し、Rはメチル基、シク ロヘキシル基またはオクチル基を表し、R。は1ないし 12個の炭素原子を有するアルキル基を表し、式!!また はIIAで表される化合物において、Rがシクロヘキシル 30 、により置き換えられた1つのs-トリアジン部分Eを 基またはオクチル基を表すとき、TおよびT」はそれぞ れ、式Iに関して定義されたようなR、ないしR、によ り置換されたテトラアミンを表し、式中(1)それぞれ のテトラアミンにおける s - トリアジン部分Eの1つ が、2つのテトラアミンTおよびT」の間で架橋を形成 するE, により置き換えられ、あるいは(2) 該テトラ アミンの2つのE部分が1つのE、と置き換えられる式 IIAにおけるように、E、は同一のテトラアミンTにお いて両末端を有することができ、あるいは(3)テトラ アミンTの3つのs-トリアジン置換基の全ては、Tお 40 る。 よびT、を連結させる1つのE、ならびにテトラアミン

有する。これら2つの異性体を以下の表において概説す <u>R, R, R, R, </u> F. Н F.

Η.

E

[0006]

る。

本発明のその化合物の混合物は、2ないし4当量の2, 4-ビス[(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テラメチルピペリジン-4-イル) ブチルアミノ] -6-クロロ-s-トリアジンを1当畳のN, N'-ビ ス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンと反応させ ることにより、特に2ないし4当量の2、4-ビス

<u>異性体</u>

E

[(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テト ラメチルピペリジン-4-イル)アルキルアミノ]-6 -クロロ-s-トリアジンを1当量のN, N'-ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミンと反応させる ことにより、その反応で生じる塩化水素酸を中和するた 50 めに使用される水酸化ナトリウム水溶液のような酸受容

Tにおいて両末端を有する二番目のE、のようなE、を

表すことができ、Lはシクロヘキサンジイル基またはオ

クタンジイル基を表し、式IIIで表される化合物におい

て、G、G、およびG、はそれぞれ、式Iに関して定義

されたようなR、ないしR、により置換されたテトラア

ミンを表すが、例外としてGおよびGにはそれぞれ、E

有し、そしてG、はE、により置き換えられた2つのs

- トリアジン部分Eを有し、そのためGおよびG、の間

に架橋が存在し、G. およびG. の間に二番目の架橋が.

【発明の実施の形態】式」で表される化合物は、分子間

に架橋が存在しないと推定される2つの可能な異性体を

存在する。)で表される架橋型誘導体の混合物に関す

体を含む炭化水素溶媒中において都合良く製造される。 2, 4-ビス [(1-ヒドロカルビルオキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アルキルアミノ] -6-クロローs-トリアジン型の様々な抽出物の合成については、米国特許5216156号および5204473号に記載される。好ましい方法において、2.5ないし3当量の該s-トリアジン、特に3当量の該s-トリアジンを1当量の該アミンと反応させる

【0007】2,4-ピス[(1-ヒドロカルピルオキ 10

シー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イ

ル) アルキルアミノ] -6-クロロ-s-トリアジンの

合成に関する好ましい方法は、米国特許4921962 号に示されるように、相当する立体障害性アミンを置換 した6-クロローsートリアジンと第三プチルヒドロペ ルオキシド、酸化金属触媒、および適当な炭化水素溶媒 の混合物を、ニトロキシル中間体の赤色が消えるまで加 熟することである。いくつかの場合において、2つの二 トロキシル基は同一の溶媒分子と連結するであろう。こ れは上述した式川および川川により示される架橋型物質 の原因である。1-メトキシ置換立体障害性アミンを製 造するために異なる合成方法を使用するため、本発明の N-メトキシ化合物はこれらの架橋型構造を含まない。 【0008】米国特許5204473号には、出発原料 であるテトラ置換sートリアジン立体障害性アミンにお ける1-シクロヘキシルオキシまたは1-オクチルオキ シ置換基の導入について記載されている。以下に示すよ うに、それらは異なる方法により製造されるので、本発 明のトリス置換化合物は従来技術のテトラ置換化合物と は異なる。4当量のクロローsートリアジン中間体の使 用によってでも、混合物の主な生成物はトリス置換型で ある。2当量程度の少ないクロローs-トリアジン中間 体の使用でもいくつかのトリス置換型生成物を与える。 【0009】ここでのヒドロカルビルオキシ基という語 句は主にメトキシ基、シクロヘキシルオキシ基またはオ クチルオキシ基に対するものである。式 I ないし III の 化合物およびこの方法のそのような生成物において、R は通常、シクロヘキシル基またはオクチル基を表し、そ して式Iで表される化合物において所望によりメチル基 を含む。好ましくは、Rがシキロヘキシル基またはオク チル基を表す化合物 I ないし!!! の混合物であり、特に 好ましくはN, N', N'''-トリス {2, 4-ビス [(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テト ラメチルピペリジン-4-イル) n-ブチルアミノ]s-トリアジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイ ミノジプロピルアミン; N, N', N''-トリス 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) n-プチルアミノ] - s - トリアジン - 6 - イル} - 3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミンならびに式

I、II、IIAおよびIII で表される架橋型誘導体の混合物である。

【0010】N, N', N'''ートリス{2, 4ービ ス [(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメ チルピペリジン-4-イル) n-プチルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイミノ ジプロピルアミン; N, N', N''-トリス {2, 4 ーピス [(1-オクチルオキシー2, 2, 6, 6-テト ラメチルピペリジン-4-イル) n-プチルアミノ] $s - h \cup r \cup v - 6 - d \cup v - 3$, $3' - x + v + v \cup v + d \cup v - d \cup v$ ミノジプロピルアミンならびに式I、II、IIAおよびII I で表される架橋型誘導体の混合物も興味深い。N, N', N'''-トリス {2, 4-ビス [(1-メトキ シー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン-4ーイ ル) n-プチルアミノ]-s-トリアジン-6-イル} -3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミン; N, N', N''-トリス {2, 4-ビス [(1-メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン- 4 - イ ル) n-プチルアミノ]-s-トリアジン-6-イル} -3,3'-エチレンジイミノジプロピルアミンならび に式I、II、IIAおよびIIIで表される架橋型誘導体の 混合物も技術的に興味深い。

【0011】アルキル基としてR、は、メチル基、エチル基、n-またはイソプロピル基のようなプロピル基、n-、イソー、第二および第三プチル基のようなプチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基を含み、好ましくはブチル基、特にn-ブチル基が好ましい。

) 【0012】式IないしIIIの化合物は、熱、酸化また は光により誘導される分解に対する有機材料のための安 定剤として特に良好に適し、それらはまた難燃剤として も活性を示す。したがって、本発明は

(a) 熱、酸化または光により誘導される分解を受けやすい有機材料、および(b) 式 I、II、II A およびIII で表される化合物の有効安定化量を含む、熱、酸化または光により誘導される分解に対して安定化された組成物にも関する。好ましくは、有機材料は天然、半合成または合成ポリマーであり、特に熱可塑性ポリマーが好まし40 い。

【0013】最も好ましくは、そのポリマーはポリオレフィン、熱可塑性オレフィンまたはポリカルポネートである。ポリオレフィン、特にポリエチレンまたはポリプロピレンが最も重要である。本発明の化合物は、安定化された組成物に存在するとき、優秀な加水分解安定性、取扱および貯蔵安定性、ならびに漏出に対する良好な抵抗を示す。この化合物を製造するための方法は従来技術に記載されている。この化合物を製造するために必要とされる中間体は市販のもので十分である。

50 【0014】一般的に、安定化され得るポリマーには以

(8)

下のものが含まれる。

1. モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例 えばポリプロピレン、ポリイソプチレン、ポリプテー1 -エン、ポリー4-メチルペンテー1-エン、ポリイソ プレンまたはポリプタジエン、並びにシクロオレフィ ン、例えばシクロペンテンまたはノルポルネンのポリマ ー、ポリエチレン(所望に架橋されることができ る。)、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、低密 度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、分枝状低密度ポリエチレン(BLDP 10 コポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリ E)。ポリオレフィン、すなわち前段落において例示さ れたモノオレフィンのポリマー、好ましくはポリエチレ ンおよびポリプロピレンは、異なった、および特に以下 の方法によって製造されることができる。

a) ラジカル重合(通常、高圧下および高温で)。

b) 触媒重合であって、通常1種またはそれ以上の周期 表のIVb、Vb、VIbまたはVIII群の金属原子を含む触 媒を使用するもの。これらの金属原子は通常1個または それ以上の、代表的には π -または σ -配位され得るオ キシド、ハライド、アルコレート、エステル、エーテ ル、アミン、アルキル、アルケニル、シクロアルケニ ル、シクロペンタジエニル、および/またはアリールの ようなリガンドを有する。これらの金属錯体は遊離状態 または代表的には活性化塩化マグネシウム、塩化チタン (III)、アルミナまたは酸化ケイ素のような基材上に 固定され得る。これらの触媒は重合媒体中に可溶または 不溶であり得る。触媒は重合においてそれら自身で使用 されることができ、または代表的には金属アルキル、金 属ヒドライド、金属アルキルハライド、金属アルキルオ キシドまたは金属アルキルオキサン、あるいはトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランのような配位してい ないアニオンを与える化合物のようなさらなる活性化剤 が使用されることができ、該金属原子は周期表のIa、 IIaおよび/またはIII a群の元素である。活性化剤は さらなるエステル、エーテル、アミンまたはシリルエー テル基を用いて都合よく変性され得る。これらの触媒系 は通常、フィリップス (Phillips) 、スタンダード オ イル インディアナ (Standard Oil Indiana) 、チグラ ー(ーナッタ)(Ziegler(-Natta))、TNZ(デュポ ン(DuPont))、限定ジオメトリー触媒技術(constrai 40 ned geometry catalyst technology) CGCT (ダウ (Dow))、メタロセンまたはシングルサイト触媒 (sing le site catalysts) (SSC) と命名される。

【0015】2.1)以下に記述されたポリマーの混合 物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合 物、ポリプロピレンとポリエチレン(例えばPP/HD PE、PP/LDPE) および異なる型のポリエチレン の混合物(例えばLDPE/HDPE)。

3. モノオレフィンおよびジオレフィンの相互または他 のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン/プ 50 ニトリルおよびメチルメタクリレート、ポリブタジエン

ロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン(LLD PE) およびそれらと低密度ポリエチレン(LDPE) との混合物、プロピレン/プテー1-エンコポリマー、 プロピレン/イソプチレンコポリマー、エチレン/プテ - 1 - エンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマ ー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ ヘプテンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、 プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イ ソプレンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレート マー、エチレン/ピニルアセテートコポリマーおよびそ れらと一酸化炭素とのコポリマーまたはエチレン/アク リル酸コポリマーおよびそれらの塩(アイオノマー)並 びにエチレンとプロピレンおよびヘキサジエン、ジシク ロペンタジエンまたはエチリデンーノルボルネンのよう なジエンとのターポリマー、およびそのようなコポリマ ー相互および1) において記述されたポリマーとの混合 物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポ リマー、LDPE/エチレンーピニルアセテートコポリ マー(EVA)、LDPE/エチレン-アクリル酸コポ リマー(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/ EAAおよび交互またはランダムポリアルキレン/一酸 化炭素コポリマーおよびそれらと例えばポリアミドのよ うな他のポリマーとの混合物。

4. 炭化水素樹脂 (例えば炭素原子数5ないし9) であ って、それらの水素化変性物(例えば粘着付与剤)を含 むもの、およびポリアルキレンおよび澱粉の混合物。 5. ポリスチレン、ポリ (p-メチルスチレン)、ポリ $(\alpha - \lambda \mathcal{F} \mathcal{V} \mathcal{F} \mathcal{V})$.

30 アクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン/ブタ ジエン、スチレン/アクリロニトリル、スチレン/アル キルメタクリレート、スチレン/ブタジエン/アルキル アクリレート、スチレン/ブタジエン/アルキルメタク リレート、スチレン/無水マレイン酸、スチレン/アク リロニトリル/メチルアクリレート、スチレンコポリマ ーおよび他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエ ンポリマーまたはエチレン/プロピレン/ジエンターポ リマーの高衝撃強度性の混合物、およびスチレン/プタ ジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレン、 スチレン/エチレン/プチレン/スチレンまたはスチレ ン/エチレン/プロピレン/スチレンのようなスチレン のブロックコポリマー。

グラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレ ン、ポリプタジエンースチレンまたはポリプタジエンー アクリロニトリルコポリマーにスチレン、ポリプタジエ ンにスチレンおよびアクリロニトリル(またはメタアク リロニトリル)、ポリプタジエンにスチレン、アクリロ

にスチレンおよび無水マレイン酸、ポリブタジエンにス チレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸または マレイミド、ポリプタジエンにスチレンおよびマレイミ ド、ポリブタジエンにスチレンおよびアルキルアクリレ ートまたはメタクリレート、エチレン/プロピレン/ジ エンターポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、 ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリ レートにスチレンおよびアクリロニトリル、アクリレー ト/ブタジエンコポリマーにスチレンおよびアクリロニ ーとの混合物、例えば、ABS、MBS、ASAまたは AESポリマーとして知られているコポリマー混合物。 8. ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロプレン、 塩素化ゴム、塩素化またはスルホ塩素化ポリエチレン、 エチレンおよび塩素化エチレンのコポリマー、エピクロ ロヒドリン ホモーおよびコポリマー、特にハロゲン含 有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポ リ塩化ピニリデン、ポリフッ化ピニル、ポリフッ化ピニ リデン、並びにそれらのコポリマー、例えば塩化ビニル /塩化ビニリデン、塩化ビニル/ビニルアセテートまた 20 は塩化ビニリデン/ビニルアセテートコポリマー。

9. α , β -不飽和酸から誘導されたポリマーおよびポ リアクリレート並びにポリメタクリレートのようなそれ らの誘導体、ブチルアクリレートで耐衝撃変性された (impact-modified) ポリメチルメタクリレート、ポリ アクリルアミドおよびポリアクリロニトリル。

10.9)以下で述べられたモノマーの相互または他の 不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリ ル/プタジエンコポリマー、アクリロニトリル/アルキ ルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル/アルコ 30 キシアルキルアクリレートまたはアクリロニトリル/ビ ニルハライドコポリマーまたはアクリロニトリル/アル キルメタクリレート/ブタジエンターポリマー。

【0017】11. 不飽和アルコールおよびアミンから 誘導されたポリマーまたはアシル誘導体またはそれらの アセタール、例えばポリビニルアルコール、ポリビニル アセテート、ポリビニルステアレート、ポリビニルベン ゾエート、ポリビニルマレエート、ポリビニルブチラ ル、ポリアリルフタレートまたはポリアリルメラミン、 並びに1)において上記されたオレフィンとのそれらの 40 コポリマー。

12. ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシ ド、ポリプロピレンオキシドのような環式エーテルのホ モポリマーおよびコポリマーまたはそれらのピスグリシ ジルエーテルとのコポリマー。

13. ポリオキシメチレンのようなポリアセタールおよ びコモノマーとしてエチレンオキシドを含むそれらのポ リオキシメチレン、熱可塑性ポリウレタン、アクリレー トまたはMBSで変性されたポリアセタール。

14. ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、およ 50 および架橋剤としてのピニル化合物とのコポリエステル

びポリフェニレンオキシドとスチレンポリマーまたはポ リアミドとの混合物。

15. 一方の成分としてヒドロキシル末端基で終了され たポリエーテル、ポリエステルまたはポリプタジエン、 および他方の成分として脂肪族または芳香族ポリイソシ アナートから誘導されたポリウレタン、並びにそれらの 前駆物質。

【0018】16. ジアミン並びにジカルボン酸および /またはアミノカルボン酸または対応するラクタムから トリル、並びにそれらの6)以下に列挙されたコポリマ 10 誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、例えばポリ アミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/1 0、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミ ド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミンおよび アジピン酸から出発した芳香族ポリアミド、ヘギサメチ レンジアミンおよびイソフタル酸または/およびテレフ タル酸から変性剤としてエラストマーを用いてまたは用 いずに製造されたポリアミド、例えばポリー2、4、4 ートリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポ リーm-フェニレンイソフタルアミド、およびまた上記 されたポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリ マー、アイオノマーまたは化学結合もしくはグラフトさ れたエラストマー、またはポリエチレングリコール、ポ リプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリ コールのようなポリエーテルとのブロックコポリマー、 並びにEPDMまたはABSで変性されたポリアミドま たはコポリアミド、および加工の間に縮合されたポリア ミド (RIMポリアミド系)。

> 17. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドーイミドおよ びポリベンズイミダゾール。

18. ジカルボン酸並びにジオールおよび/またはヒド ロキシカルポン酸または対応するラクトンから誘導され たポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、 ポリプチレンテレフタレート、ポリー1, 4ージメチロ ールシクロヘキサンテレフタレートおよびポリヒドロキ シベンゾエート、並びにヒドロキシル末端基で終了され たポリエーテルから誘導されたプロックコポリエーテル エステル、およびまたポリカーポネートまたはMBSで 変性されたポリエステル。

【0019】19、ポリカーボネートおよびポリエステ ルカーボネート。

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリ エーテルケトン。

21. 一方の成分としてアルデヒド、および他方の成分 としてフェノール、尿素およびメラミンから誘導された 架橋ポリマー、例えばフェノール/ホルムアルデヒド樹 脂、尿素/ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン/ホル ムアルデヒド樹脂。

22. 乾式および不乾式アルキド樹脂。

23. 飽和および不飽和ジカルポン酸と多価アルコール

から誘導された不飽和ポリエステル樹脂、およびまた低 燃焼性のそれらのハロゲン含有変性物。

25. メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアナートまたはエポキシ樹脂で架橋されたアルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリレート樹脂。

2 6. ポリエポキシドから誘導された架橋エポキシ樹脂、例えばビスグリシジルエーテルから、または環式脂 10 肪族ジエポキシドから誘導されたもの。

【0020】27. セルロース、ゴム、ゼラチンのような天然ポリマーおよび化学変性されたそれらの同質誘導体、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオネートおよびセルロースプチレート、またはメチルセルロースのようなセルロースエーテル、並びにロジンおよびそれらの誘導体。

28. 上記されたポリマーのブレンド(ポリブレンド)、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ASA、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO。

29. 天然起源および合成有機材料であって、純粋なモノマー性化合物またはそのような化合物の混合物、例えば鉱物油、動物および植物脂肪、油およびワックス、または合成エステル(例えばフタレート、アジペート、ホ 30スフェートまたはトリメリテート)をベースとした油、脂肪およびワックス、および代表的には紡糸組成物として使用される合成エステルと鉱物油とのあらゆる重量比における混合物、並びにそのような材料の水性乳濁液。30. 天然または合成ゴムの水性乳濁液、例えば天然ラテックスまたはカルボキシル化スチレン/ブタジエンコポリマーの天然ラテックス。

【0021】31. 例えば、米国特許4259467号に記載の柔らかい親水性ポリシロキサンおよび米国特許4355147号に記載の硬いポリ有機シロキサンのよ 40うなポリシロキサン。

32. 不飽和のアクリルポリアセトアセテート樹脂または不飽和のアクリル樹脂との組み合わせにおけるポリケトイミン。この不飽和のアクリル樹脂には、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、不飽和の基を側鎖に有するビニルまたはアクリルコポリマー、およびアクリル化メラミンが含まれる。酸触媒の存在下において、このポリケトイミンはポリアミンおよびケトンから製造される。

33. エチレン系の不飽和モノマーまたはオリゴマーお 50 例えば、2,6-ジー第三ブチル-4-メトキシフェノ

よびポリ不飽和脂肪族オリゴマーを含む放射線硬化が可能な組成物。

34. LSE-4103 (モンサント (Monsanto) 製) のような強度の固体メラミン樹脂を共エーテル化したエポキシ官能基により架橋された光安定エポキシ樹脂のようなエポキシメラミン樹脂。

【0022】一般的に、本発明の化合物は、安定化され る組成物の約0.005ないし5重量%において使用さ れるが、これは個々の基体および適用により変化するで あろう。平均的な範囲は約0.01ないし約3%、特に 0. 05ないし約2%であり、最も好ましくは0. 05 ないし1%の範囲である。慣用の技術により、それらか らの形成品を製造する以前のいずれかの都合のよい段階 において、本発明の安定剤を有機ポリマーに容易に混入 できる。例えば、この安定剤を乾燥粉末状でポリマーと 混合することができ、あるいは安定剤の懸濁液または乳 濁液をポリマーの溶液、懸濁液または乳濁液と混合する ことができる。本発明で得られる安定化されたポリマー 組成物は任意により、約0.005ないし約5重量%、 好ましくは約0.01または0.025ないし約2重量 %、そして特に約0.1ないし約1重量%の以下に示す 物質のような種々の慣用添加剤またはそれらの混合物も 含んで良い。

【0023】1.酸化防止剤

1. 1. アルキル化モノフェノール、例えば、2, 6-ジー第三プチルー4ーメチルフェノール、2-第三プチ ルー4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジー第三プ チルー4-エチルフェノール、2,6-ジー第三プチル -4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-第三プチル -4-イソプチルフェノール、2,6-ジシクロペンチ ルー4-メチルフェノール、2-(α-メチルシクロへ キシル) -4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオ クタデシルー4ーメチルフェノール、2,4,6ートリ シクロヘキシルフェノール、2,6-ジー第三プチルー 4-メトキシメチルフェノール、直鎖または側鎖におい て枝分れ鎖であるノニルフェノール、例えば、2,6-ジーノニルー4ーメチルフェノール、2,4-ジメチル -6-(1'-メチルウンデシ-1'-イル)フェノー ル、2、4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシ -1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシ-1'-イル)フェノールおよ びそれらの混合物。

1. 2. アルキルチオメチルフェノール、例えば、2. 4-ジオクチルチオメチル-6-第三プチルフェノール、2. <math>4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2. <math>4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2. <math>6-ジ-ドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。

1. 3. ヒドロキノンおよびアルキル化ヒドロキノン、

ール、 2, 5 - ジー第三プチルヒドロキノン、 2, 5 - ジー第三アミルヒドロキノン、 2, 6 - ジーフェニルー 4 - オクタデシルオキシフェノール、 2, 6 - ジー第三プチルヒドロキノン、 2, 5 - ジー第三プチルー 4 - ヒドロキシアニソール、 3, 5 - ジー第三プチルー 4 - ヒドロキシアニソール、 3, 5 - ジー第三プチルー 4 - ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3, 5 - ジー第三プチルー 4 - ヒドロキシフェニル)アジベート。 1. 4. トコフェロール、例えば、 α -トコフェロー

19

1.4. トコフェロール、例えば、 α ートコフェロール、 β ートコフェロール、 γ ートコフェロール、 δ ートコフェロールおよびそれらの混合物(ビタミンE)。 1.5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、例えば、2, 2' ーチオピス(6 - 第三ブチルー4 - メチルフェノール)、2, 2' ーチオピス(4 - オクチルフェノール)、4, 4' ーチオピス(6 - 第三ブチルー3 - メチルフェノール)、4, 4' ーチオピス(6 - 第三ブチルースー

チルー 2-メチルフェノール)、4, 4, 4, -チオビス (3, 6-ジー第二アミルフェノール)、4, 4, -ビス (2, 6-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

【0024】1.6.アルキリデンピスフェノール、例 えば、2,2'-メチレンピス(6-第三プチルー4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンピス(6-第 三プチルー4-エチルフェノール)、2、2'-メチレ ンピス [4-メチル-6-(α-メチルシクロヘキシ ル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチ ルー6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチ レンピス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2, 2'ーメチレンビス(4,6-ジー第三プチルフェノー ル)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジー第三プ チルフェノール)、2,2'-エチリデンピス(6-第 三プチルー4ーイソプチルフェノール)、2、2'ーメ チレンピス [6-(α-メチルベンジル)-4-ノニル フェノール]、2,2'ーメチレンピス $[6-(\alpha,\alpha)]$ ージメチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンビス(2,6-ジ-第三ブチルフェノー ル)、4,4'-メチレンピス(6-第三プチル-2-メチルフェノール)、1,1-ビス(5-第三プチルー 4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタン、2,6 - ビス (3-第三プチル-5-メチル-2-ヒドロキシ 40 ベンジル) - 4 - メチルフェノール、1, 1, 3 - トリ ス(5-第三プチルー4ーヒドロキシー2-メチルフェ ニル) プタン、1、1-ビス(5-第三プチルー4-ヒ ドロキシー2-メチルフェニル)-3-n-ドデシルメ ルカプトプタン、エチレングリコールピス[3,3-ビ ス (3'-第三プチル-4'-ヒドロキシフェニル) ブ チレート]、ピス(3-第三プチル-4-ヒドロキシー 5-メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ピス[2 - (3'-第三プチルー2'-ヒドロキシ-5'-メチ ルベンジル)-6-第三プチル-4-メチルフェニル]

テレフタレート、1、1ービス(3、5ージメチルー2ーヒドロキシフェニル)プタン、2、2ービス(3、5ージー第三プチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2、2ービス(5ー第三プチルー4ーヒドロキシー2ーメチルフェニル)ー4ーnードデシルメルカプトプタン、1、1、5、5ーテトラ(5ー第三プチルー4ーヒドロキシー2ーメチルフェニル)ペンタン。

1.7.0-、N-およびS-ベンジル化合物、例えば、3.5,3',5'-テトラー第三プチルー4,4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシルー4ーヒドロキシー3,5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシルー4ーヒドロキシー3,5-ジー第三プチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3,5-ジー第三プチルー4ーヒドロキシベンジル)アミン、ピス(4-第三プチルー3ーヒドロキシベンジル)アシ、ピス(4-第三プチルー4ーヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチルー3,5-ジー第三プチルー4ーヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

20 1.8.ヒドロキシベンジル化マロネート、例えば、ジオクタデシルー2、2ービス(3、5ージー第三ブチルー2ーヒドロキシベンジル)マロネート、ジオクタデシルー2ー(3-第三ブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルベンジル)マロネート、ジドデシルメルカプトエチルー2、2ービス(3、5ージー第三ブチルー4ーヒドロキシベンジル)マロネート、ビス[4ー(1、1、3、3ーテトラメチルブチル)フェニル]ー2、2ービス(3、5ージー第三ブチルー4ーヒドロキシベンジル)マロネート。

1.9.芳香族ヒドロキシベンジル化合物、例えば、
 1,3,5-トリス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,4-ピス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンジル)-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、2,4,6-トリス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンジル)フェノール。

1.10.トリアジン化合物、例えば、2,4ービス (オクチルメルカプト)ー6ー(3,5ージー第三プチルー4ーヒドロキシアニリノ)ー1、3、5ートリアジン、2ーオクチルメルカプトー4、6ービス(3,5ージー第三プチルー4ーヒドロキシアニリノ)ー1、3、5ートリアジン、2ーオクチルメルカプトー4、6ービス(3,5ージー第三プチルー4ーヒドロキシフェノキシ)ー1、3、5ートリアジン、2、4、6ートリス(3,5ージー第三プチルー4ーヒドロキシフェノキシ)ー1、2、3ートリアジン、1、3、5ートリス(3、5ージー第三プチルー4ーヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1、3、5ートリス(4ー第三プチルー3ーヒドロキシー2、6ージメチルベンジル)イソシアヌレート、1、3、5ートリス(3、5ージー第三

プチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)-1,3,5 ートリアジン、1, 3, 5ートリス(3, 5ージー第三 プチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサ ヒドロー1、3、5ートリアジン、1、3、5ートリス (3, 5-ジシクロヘキシルー4-ヒドロキシベンジ ル) イソシアヌレート。

<u>1.11.ペンジルホスホネート</u>、例えば、ジメチルー 2,5-ジ-第三プチル-4-ヒドロキシベンジルホス ホネート、ジエチルー3、5-ジー第三プチルー4-ヒ ドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3, 5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシペンジルホスホネ ート、ジオクタデシル-5-第三プチル-4-ヒドロキ シー3-メチルベンジルホスホネート、3,5-ジ-第 三プチルー4ーヒドロキシベンジルホスホン酸のモノエ チルエステルのカルシウム塩。

1. 12. アシルアミノフェノール、例えば、4-ヒド ロキシラウリン酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン 酸アニリド、オクチルN- (3,5-ジー第三プチルー 4-ヒドロキシフェニル) カルバメート。

1. 13. β - (3, 5 - ジ - 第三プチル - 4 - ヒドロ 20 <u>キシフェニル)プロピオン酸の以下の一価または多価ア</u> <u>ルコールとのエステル</u>、

アルコール例、メタノール、エタノール、n-オクタノ ール、i-オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレン グリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチル グリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレング リコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリト ール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、 N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-30 チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリ メチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 -ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリ オキサビシクロ[2.2.2]オクタン。

1: 14. β - (5 - 第三プチル - 4 - ヒドロキシ - 3 -メチルフェニル)プロピオン酸の以下の一価または多 価アルコールとのエステル、

アルコール例、メタノール、エタノール、n-オクタノ ール、i-オクタノール、オクタデカノール、1,6-グリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチル グリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレング リコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリト ール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、 N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリ メチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 ーヒドロキシメチルー1ーホスファー2, 6, 7ートリ オキサビシクロ[2.2.2]オクタン。

1. 15. $\beta - (3$, 5 - 3) $\beta - 3$ $\beta - 3$

ロキシフェニル) プロピオン酸の以下の一価または多価 <u>アルコールとのエステル</u>、

アルコール例、メタノール、エタノール、オクタノー ル、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、 1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジ エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチ レングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒド ロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ピス(ヒ 10 ドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノー ル、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジ オール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチ ルー1ーホスファー2, 6, 7ートリオキサビシクロ [2.2.2] オクタン。

1.16.3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシフ <u>エニル酢酸の以下の一価または多価アルコールとのエス</u> <u>テル</u>、

アルコール例、メタノール、エタノール、オクタノー ル、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、 1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジ エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチ レングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒド ロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒ ドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノー ル、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジ オール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチ ルー1-ホスファー2, 6, 7-トリオキサビシクロ [2.2.2] オクタン。

【0026】 1. 17. β - (3, 5-ジー第三プチル -4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド、例 えば、N, N'-ピス(3, 5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサメチレンジア ミド、N, N'ーピス (3, 5-ジ-第三プチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) トリメチレンジアミ ド、N, N'ーピス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒ ドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジド、N,N' - ビス [2-(3-[3,5-ジー第三プチル-4-ヒ ドロキシフェニル] プロピオニルオキシ) エチル] オキ ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレン 40 サミド (ユニロイヤル (Uniroyal) 社によって供給され る登録商標ナウガードXL-1 (Naugard XL-1))。 1.18.アスコルピン酸(ビタミンC)。

> 1. 19. アミン酸化防止剤、例えば、N, N'-ジー イソプロピルーp-フェニレンジアミン、N、N'-ジ - 第二プチルーp-フェニレンジアミン、N, N'-ビ ス(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジア ミン、N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチ ル) -p-フェニレンジアミン、N, N'-ピス (1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'

24

23 N'ージフェニルーpーフェニレンジアミン、N, N' -ピス(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン、N -イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジア ミン、N- (1, 3-ジメチルプチル)-N'-フェニ ルーp-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチ ν) -N' -フェニル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジア ミン、4-(p-トルエンスルファモイル) ジフェニル アミン、N, N'ージメチルーN, N'ージー第二プチ ルーp-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N- 10 アリルジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニ ルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-(4-第三オクチルフェニル)-1-ナフチルアミン、 N-フェニル-2-ナフチルアミン、オクチル化ジフェ ニルアミン、例えばp,p'-ジー第三オクチルジフェ ニルアミン、4-n-プチルアミノフェノール、4-ブ チリルアミノフェノール、4-ノナノイルアミノフェノ ール、4-ドデカノイルアミノフェノール、4-オクタ デカノイルアミノフェノール、ビス(4-メトキシフェ ニル) アミン、2, 6-ジ-第三プチル-4-ジメチル 20 アミノメチルフェノール、2,4'-ジアミノジフェニ ルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジ フェニルメタン、1,2-ビス[(2-メチルフェニ ル) アミノ] エタン、1, 2-ピス(フェニルアミノ) プロパン、(o-トリル) ビグアニド、ビス [4-(1',3'-ジメチルプチル)フェニル]アミン、第 三オクチル化N-フェニル-1-ナフチルアミン、モノ - およびジアルキル化第三プチル/第三オクチルジフェ ニルアミンの混合物、モノーおよびジアルキル化ノニル ジフェニルアミンの混合物、モノーおよびジアルキル化 ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノーおよびジア ルキル化イソプロピル/イソヘキシルジフェニルアミン の混合物、モノーおよびジアルキル化第三プチルジフェ ニルアミンの混合物、2,3-ジヒドロ-3,3-ジメ チルー4H-1, 4-ベンゾチアジン、フェノチアジ ン、モノーおよびジアルキル化第三プチル/第三オクチ ルフェノチアジンの混合物、モノーおよびジアルキル化 第三オクチルフェノチアジンの混合物、N-アリルフェ ノチアジン、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 4-ジアミノブテ-2-エン、N, N-ピス(2, 2, 6, 6-テトラメチルーピペリジー4-イル) ヘキ サメチレンジアミン、ピス(2, 2, 6, 6-テトラメ チルピペリジ-4-イル) セパケート、2, 2, 6, 6 ーテトラメチルピペリジノー4ーオン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノー4-オール。

【0027】2. UV吸収剤および光安定剤

2. 1. 2-(2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリ <u>アゾール</u>、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メ チルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'

- ジ-第三プチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾ トリアゾール、2-(5'-第三プチル-2'-ヒドロ キシフェニル) ペンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド ロキシー5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルプチ ル) フェニル) ペンゾトリアゾール、2-(3',5' - ジー第三プチルー2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロローペンゾトリアゾール、2-(3'-第三プチル - 2' -ヒドロキシ-5' -メチルフェニル) - 5 - ク ロローベンゾトリアゾール、2-(3'-第二プチルー 5'-第三プチル-2'-ヒドロキシフェニル)ペンゾ トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー4'-オクチ ルオキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジー第三アミルー2'-ヒドロキシフェニル)ベ ンゾトリアゾール、 $2-(3',5'-ピス(\alpha,\alpha-$ ジメチルペンジル) - 2 '-ヒドロキシフェニル) ベン ゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒド ロキシー5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチ ル)フェニル)-5-クロローベンゾトリアゾール、2 - (3'-第三プチル-5'-[2-(2-エチルヘキ シルオキシ) -カルポニルエチル] - 2' -ヒドロキシ フェニル) -5-クロローベンゾトリアゾール、2-(3'-第三プチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルポニルエチル)フェニル)-5-クロロー ペンゾトリアゾール、2-(3'-第三プチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルポニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三プチ ルー2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカ ルポニルエチル)フェニル)ペンゾトリアゾール、2-(3'-第三プチル-5'-[2-(2-エチルヘキシ 30 ルオキシ) カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェ ニル) ペンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリ アゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ -5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニル)ペンゾトリアゾール、2,2'ーメチレンー ピス [4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルプチル)-6-ベンゾトリアゾルー2-イルフェノール]、2-[3'-第三プチル-5'-(2-メトキシカルポニル エチル) - 2' -ヒドロキシフェニル] - 2 H - ベンゾ トリアゾールとポリエチレングリコール300とのエス テル交換生成物、次式 [R-CH, CH, -COOCH , CH, -], - [式中、Rは3'-第三プチル-4' -ヒドロキシ-5'-2H-ベンソトリアゾル-2-イ ルフェニル基を表す。] で表されるもの、2-[2'-ヒドロキシー3'-(α, α-ジメチルペンジル)-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルプチル) フェニ ル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー 3'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルプチル)-5' - (α, α-ジメチルペンジル)フェニル] ペンゾトリ 50 アソール。

2.2.2- ヒドロキシベンゾフェノン、例えば、4-ヒドロキシ、4- メトキシ、4- オクチルオキシ、4-デシルオキシ、4- ドデシルオキシ、4- ベンジルオキシ、4,2,4,- トリヒドロキシおよび2,- ヒドロキシー4,4,- ジメトキシ誘導体。

2.3. 置換および未置換安息香酸のエステル、例えば、4-第三プチルーフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンソイルレゾルシノール、ビス(4-第三プチルベンゾイル) レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2,4-ジー第三プチルフェニル-3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル-3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンゾエートおよび2-メチル-4,6-ジー第三プチルフェニル-3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンゾエートおよび2-メチル-4,6-ジー第三プチルフェニル-3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシベンゾエートおよび2-メチル-4,6-ジー第三プチルフェニル-3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシベンゾエート。

【0028】2.4. POJU-H、例えば、エチルー α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、イソオクチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル- α -シアノ- β -メチル- β -メトキシシンナメート、ブチル- α -シアノ- β -メチル- β -メチル- β -メチル- β -メチル- β -メチル- β -シンナメートおよび β -(β -カルボメトキシ- β -シアノビニル) - 2-メチルインドリン。

2. 5. ニッケル化合物、例えば、2, 2, ーチオービス[4-(1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、例えば1:1または1:2錯体であって、nーブチルアミン、トリエタノールアミン 30またはNーシクロヘキシルジエタノールアミンのようなさらなる配位子を伴うまたは伴わないもの、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステル、例えば4ーヒドロキシー3, 5ージー第三ブチルペンジルホスホン酸のモノアルキルエステル、例えばメチルまたはエチルエステルのニッケル塩、ケトキシム、例えば2ーヒドロキシー4ーメチルフェニルウンデシルケトキシムのニッケル錯体、1ーフェニルー4ーラウロイルー5ーヒドロキシピラゾールのニッケル錯体であって、さらなる配位子を伴うまたは伴わないもの。 40

メチルー4-ヒドロキシピペリジンおよびコハク酸の縮 合生成物、N, N'-ピス(2, 2, 6, 6-テトラメ チルー4-ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンおよび 4-第三オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3, 5-トリアジンの直鎖または環式縮合生成物、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニ トリロトリアセテート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブ タンーテトラカルポキシレート、1, 1'-(1, 2-10 エタンジイル) ピス (3, 3, 5, 5-テトラメチルピ ペラジノン)、4-ペンゾイル-2,2,6,6-テト ラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ピス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-プチルー 2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三プチルベンジ ル) マロネート、3-n-オクチル-7, 7, 9, 9-テトラメチルー1、3、8-トリアザスピロ[4.5] デカン-2, 4-ジオン、ピス(1-オクチルオキシー 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル) セバケー 20 ト、ビス (1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テト ラメチルピペリジル) スクシネート、N, N'-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)へ キサメチレンジアミンおよび4-モルホリノー2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンの直鎖または環式縮 合生成物、2-クロロ-4,6-ピス(4-n-プチル アミノー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル) -1, 3, 5-トリアジンおよび1, 2-ピス(3-アミ ノプロピルアミノ) エタンの縮合生成物、2-クロロー 4.6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1.2.2.6. 6-ペンタメチルピペリジル)-1,3,5-トリアジ ンおよび1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エ タンの縮合生成物、8-アセチル-3-ドデシル-7. 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピ ロ[4.5] デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ ル) ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ ル) ピロリジン-2,5-ジオン、4-ヘキサデシルオ キシーおよび4-ステアリルオキシー2, 2, 6, 6-40 テトラメチルピペリジンの混合物、N, N'-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)へ キサメチレンジアミンおよび4-シクロヘキシルアミノ -2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンの縮合生 成物、1,2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタ ンおよび2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリア ジン並びに4-プチルアミノ-2,2,6,6-テトラ メチルピペリジンの縮合生成物 (CAS Reg. No. [136504 -96-6])、N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4 - ピペリジル) - n - ドデシルスクシンイミド、N -

ル) - n - ドデシルスクシンイミド、2 - ウンデシルー 7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3, 8-ジアザー4-オキソスピロ〔4.5〕デカン、7.7. 9, 9-テトラメチル-2-シクロウンデシル-1-オ キサー3,8-ジアザー4-オキソスピロ[4.5]デ カンおよびエピクロロヒドリンの反応生成物、1.1-ピス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリ ジルオキシカルポニル) -2-(4-メトキシフェニ ル) エテン、N, N'-ピス-ホルミル-N, N'-ピ ス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) ヘキサメチレンジアミン、4-メトキシメチレン-マロ ン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ヒドロ キシピペリジンとのジエステル、ポリ [メチルプロピル - 3 - オキシー 4 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチルー 4-ピペリジル)]シロキサン、マレイン酸無水物-α ーオレフィンーコポリマーと2,2,6,6ーテトラメ FW-4-7 = 1- ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成 物。

【0029】2.7.オキサミド、例えば、4,4'-20 ジオクチルオキシオキサニリド、2,2'-ジエトキシ オキサニリド、2,2'-ジオクチルオキシ-5,5' ージー第三プトキサニリド、2,2'ージドデシルオキ シー5,5'ージー第三プトキサニリド、2-エトキシ -2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス (3-ジ メチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5 - 第三プチル-2'-エトキサニリド、およびその2-エトキシー2'-エチル-5,4'-ジー第三ブトキサ ニリドとの混合物、oーおよびpーメトキシー二置換オ キサニリドの混合物、およびoーおよびpーエトキシー 二置換オキサニリドの混合物。

2. 8. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5 ートリアジン、例えば、2,4,6ートリス(2-ヒド ロキシー4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキ シフェニル) -4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニ ル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒド ロキシフェニル) - 4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフ ェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2 -ヒドロキシー4-プロピルオキシフェニル) -6-ン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニ ル) -4, 6-ピス(4-メチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシル オキシフェニル) -4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフ ェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロ キシー4-トリデシルオキシフェニル)-4,6-ピス (2, 4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジ ン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3 ープチルオキシープロポキシ)フェニル]-4,6-ピ 50

ス(2,4-ジメチル)-1,3,5-トリアジン、2 - [2-ヒドロキシー4-(2-ヒドロキシー3-オク チルオキシープロピルオキシ)フェニル]-4,6-ビ ス (2, 4-ジメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2 - 「4 - (ドデシルオキシノトリデシルオキシー2 - ヒ ドロキシプロポキシ) -2-ヒドロキシフェニル] -4, 6-ピス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒ ドロキシー3ードデシルオキシープロポキシ)フェニ 10 ル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシー4-ヘキシルオキシ)フェニルー4,6-ジフェニルー1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メト キシフェニル) -4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-ト リアジン、2,4,6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-プトキシ-2-ヒドロキシ-プロポキシ)フェニ ル] -1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ フェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェ ニルー1, 3, 5ートリアジン、2ー {2-ヒドロキシ -4-[3-(2-エチルヘキシル-1-オキシ)-2 ーヒドロキシプロピルオキシ]フェニル}-4,6-ビ ス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリア ジン。

3. 金属奪活剤、例えば、N, N'-ジフェニルオキサ ミド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジ ン、N, N'-ピス(サリチロイル)ヒドラジン、N. N'ービス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシ フェニルプロピオニル)ヒドラジン、3-サリチロイル アミノー1, 2, 4-トリアゾール、ビス(ベンジリデ 30 ン) オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタ ロイルジヒドラジド、セバコイルピスフェニルヒドラジ ド、N, N'-ジアセチルアジポイルジヒドラジド、 N, N'-ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジ ド、N, N'-ピス(サリチロイル)チオプロピオニル ジヒドラジド。

【0030】4. ホスフィットおよびホスホナイト、例 えば、トリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキル ホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリ ス(ノニルフェニル)ホスフィット、トリラウリルホス フィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリ ルペンタエリスリトールジホスフィット、トリス(2, 4-ジー第三プチルフェニル) ホスフィット、ジイソデ シルペンタエリスリトールジホスフィット、ピス(2, 4-ジー第三プチルフェニル)ペンタエリスリトールジ ホスフィット、ビス(2,6-ジー第三プチルー4-メ チルフェニル) ペンタエリスリトールジホスフィット、 ジイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスフィッ ト、ピス(2,4-ジー第三プチルー6-メチルフェニ ル)ペンタエリトリトールジホスフィット、ピス(2, 4,6-トリス(第三プチルフェニル)ペンタエリスリ

トールジホスフィット、トリステアリルソルピトールト 2 ' ' ーニトリロ [トリリホスフィット、テトラキス (2, 4-ジ 第三プチル 5 ' ーテトラー第三プチフェニル) -4, 4 ' ーピフェニレンジホスホナイト、 (3, 3 ',

2' ・ーニトリロ [トリエチルトリス (3, 3', 5, 5'ーテトラー第三プチルー1, 1'ーピフェニルー2, 2'ージイル) ホスフィット]、2ーエチルヘキシル(3, 3', 5, 5'ーテトラー第三プチルー1, 1'ーピフェニルー2, 2'ージイル) ホスフィット。特に好ましいものは以下のホスフィットである。トリス(2, 4ージー第三プチルフェニル) ホスフィット (登録商標イルガホス168 (Irgafos 168):チパーガイギー (Ciba-Geigy) 社製)、トリス(ノニルフェニル)ホスフィットおよび次式

$$(CH_3)_3C$$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$

$$\begin{bmatrix}
(CH_3)_3C & C(CH_3)_3 \\
O & P-O-CH_2CH_2
\\
(CH_3)_3C & C(CH_3)_3
\end{bmatrix}$$
(B)

$$(CH_3)_3C$$
 $C(CH_3)_3$ $C(CH_3)_3$

$$H^{3}C \longrightarrow C(CH^{3})^{3} C \longrightarrow CH^{3} (E)$$

$$C(CH^{3})^{3} C \longrightarrow CH^{3} (E)$$

$$H_{37}C_{18} O - P_{O} P - O - C_{18}H_{37}$$
 (F)

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & H_3C - C - CH_3 \\
 & H_3C - CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3
\end{array}$$

で表されるもの。

<u>5. ヒドロキシルアミン</u>、例えば、N, N-ジベンジル ヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルア ミン、N, N-ジオクチルヒドロキシルアミン、N, N シルヒドロキシルアミン、N, N-ジヘキサデシルヒド ロキシルアミン、N, N-ジオクタデシルヒドロキシル アミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキ シルアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒド ロキシルアミン、水素化牛脂アミンから誘導されたN、 N-ジアルキルヒドロキシルアミン。

【0031】6. ニトロン、例えば、 $N-ベンジル-\alpha$ -フェニル-ニトロン、N-エチル-α-メチル-ニト ロン、N-オクチルーα-ヘプチル-ニトロン、N-ラ ウリルーα-ウンデシル-ニトロン、N-テトラデシル 50 塩、亜鉛ジブチルジチオカルバメート、ジオクタデシル

- α-トリデシル-ニトロン、N-ヘキサデシル-α-ペンタデシルーニトロン、N-オクタデシルーα-ヘプ タデシルーニトロン、N-ヘキサデシルーα-ヘプタデ シルーニトロン、N-オクタデシル-α-ペンタデシル - ジラウリルヒドロキシルアミン、N, N-ジテトラデ 40 - ニトロン、N-ヘプタデシル-α-ヘプタデシル-ニ トロン、N-オクタデシル-α-ヘキサデシルーニトロン、水素化牛脂アミンから誘導された N, N-ジアルキ ルヒドロキシルアミンから誘導されたニトロン。

> 7. チオ相乗剤、例えば、ジラウリルチオジプロピオネ ートまたはジステアリルチオジプロピネート。

> 8. 過酸化物捕捉剤、例えば、β-チオジプロピオン酸 のエステル、例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチ ルまたはトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダ ゾールまたは2-メルカプトペンズイミダゾールの亜鉛

ジスルフィド、ペンタエリスリトールテトラキス (β-ドデシルメルカプト) プロピオネート。

<u>9. ポリア</u>ミド安定剤、例えば、ヨウ化物および/また はリン化合物と組み合せた銅塩および二価のマンガンの 塩。

10. 塩基性補助安定剤、例えば、メラミン、ポリピニ ルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌレ ート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリア ミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩およ びアルカリ土類金属塩、例えばカルシウムステアレー ト、亜鉛ステアレート、マグネシウムベヘネート、マグ ネシウムステアレート、ナトリウムリシノレートおよび カリウムパルミテート、アンチモンピロカテコレートま たは亜鉛ピロカテコレート。

11.核剤、例えば、タルクのような無機材料、二酸化 チタン、酸化マグネシウムのような金属酸化物、ホスフ ェート、カーボネートまたはサルフェートであって、好 ましくはアルカリ土類金属のもの、モノーまたはポリカ ルポン酸のような有機化合物およびそれらの塩、例え ば、4-第三プチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル 20 酢酸、ナトリウムスクシネートまたはナトリウムベンゾ エート、イオン性コポリマー("アイオノマー")のよ うなポリマー性化合物。

12. 充填剤および強化剤、例えば、炭酸カルシウム、 シリケート、ガラス繊維、ガラス球、アスペスト、タル ク、カオリン、雲母、バリウムサルフェート、金属オキ シドおよびヒドロキシド、カーボンブラック、グラファ イト、木粉および他の天然生成物の粉末または繊維、合 成繊維。

剤、顔料、流動添加剤、触媒、流れ調整剤、蛍光増白 剤、難燃剤、帯電防止剤および発泡剤。

<u>14. ペンゾフラノンおよびインドリノン</u>、例えば、 U. S. 4325863, U. S. 4338244, U. S. 5175312, U. S. 5216052, U. S. 5252643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-431687 6, EP-A-0589839もしくはEP-A-05 91102に記載されているもの、あるいは3--[4-(2-アセトキシエトキシ) フェニル] -5, 7-ジ- 40 第三プチルーベンゾフラン-2-オン、5,7-ジ-第 三プチルー3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキ シ)フェニル]ペンゾフラン-2-オン、3,3'-ビ ス[5,7-ジー第三プチルー3-(4-[2-ヒドロ キシエトキシ]フェニル)ペンゾフラン-2-オン]、 5, 7-ジー第三プチルー3-(4-エトキシフェニ ル) ベンゾフラン-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジー第三プチル ーベンゾフランー2ーオン、3ー(3,5ージメチルー 4-ピパロイルオキシフェニル)-5,7-ジー第三プ 50

チルーペンゾフラン-2-オン、3-(3,4-ジメチ ルフェニル)-5,7-ジー第三プチルペンゾフラン-2-オン、3-(2, 3-ジメチルフェニル)-5,7 - ジ第三プチルーペンゾフラン-2-オン。

【0032】さらに好ましい組成物は、成分 (a) に加 えて(b)さらなる添加剤、特にフェノール系酸化防止 剤、光安定剤または加工安定剤を含む。特に好ましい添 加剤はフェノール系酸化防止剤(一覧の項目1)、UV 吸収剤(一覧の項目2.1および2.2)、立体障害性 10 アミン (一覧の項目2.6)、ホスフィットおよびホス ホナイト (一覧の項目4) ならびにヒドロキシルアミン (一覧の項目6)である。また特に好ましい追加の添加 剤(安定剤)は、例えばUS-A-4325863、U 2に記載されているようなベンゾフラン-2-オンであ る。特にポリエチレンまたはポリプロピレンのような合 成有機ポリマーの安定化のために、本発明の化合物との 組み合わせで特に有用性のあるものはペンゾトリアゾー ル類のUV吸収剤、例えば2. 1項に記述されたもので ある。

【0033】特に興味深いUV吸収剤は、2-(2-ヒ ドロキシー3, $5-ジ-\alpha-クミルフェニル) - 2H-$ ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチ ルフェニル) -2H-ペンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロペンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2 -ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三プチルフェニル)-2 5-ジー第三アミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾ 13. その他の添加剤、例えば、可塑剤、潤滑剤、乳化 30 ール、2ー(2ーヒドロキシー3ー α ークミルー5ー第 三オクチルフェニル)-2H-ペンゾトリアゾール、 2, 4-ジー第三プチルフェニル-3, 5-ジー第三プ チルー4ーヒドロキシベンゾエート、2ーヒドロキシー 4-n-オクチルオキシペンゾフェノン、2,4-ピス (2, 4-3)4-オクチルフェニル)5-トリアジンからなる群 から選ばれる。特に好ましくは、2-(2-ヒドロキシ 3 - t - プチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロ ベンゾトリアゾール:

および

(2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジー第三プチルフェ ニル) - 5 - クロローベンゾトリアゾール (CAS Reg. N 10 たは2, 2'-エチリデンービス (4, 6 - ジー第三ブ o. 3864-99-1)) のようなペンゾトリアゾー ルである。

【0034】特に興味深いフェノール系酸化防止剤は、 n-オクタデシル-3,5-ジ-第三プチル-4-ヒド ロキシヒドロシンナメート、ネオペンタンテトライルテ トラキス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシヒ ドロシンナメート)、ジーn-オクタデシルー3、5-ジー第三プチルー4ーヒドロキシベンジルホスホネー ト、1,3,5-トリス(3,5-ジー第三プチルー4 -ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、チオジエチ 20 レンピス(3,5-ジ-第三プチル-4-ヒドロキシヒ ドロシンナメート)、1,3,5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-第三プチルー4-ヒドロ キシベンジル) ベンゼン、3,6-ジオキサオクタメチ レンピス (3-メチル-5-第三プチル-4-ヒドロキ シヒドロシンナメート)、2,6-ジー第三ブチル-p -クレゾール、2,2'-エチリデンーピス(4,6-ジー第三プチルフェノール)、1,3,5-トリス (2,6-ジメチル-4-第三プチル-3-ヒドロキシ ペンジル) イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス (2 30 - メチル-4-ヒドロキシ-5-第三プチルフェニル) ブタン、1、3、5-トリス[2-(3、5-ジー第三 プチルー4-ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ) エ チル] イソシアヌレート、3,5-ジー(3,5-ジー 第三プチルー4ーヒドロキシベンジル)メシトール、ヘ キサメチレンビス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒド ロキシヒドロシンナメート)、1-(3,5-ジー第三 プチルー4-ヒドロキシアニリノ)-3,5-ジ(オク チルチオ) - s - トリアジン、N, N' - ヘキサメチレ ンーピス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシヒ 40 ドロシンナムアミド)、カルシウムピス(エチル 3, 5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシペンジルーホスホ ネート)、エチレンビス[3,3-ジ(3-第三プチル -4-ヒドロキシフェニル) プチレート]、オクチル 3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンジルメル カプトアセテート、ピス(3,5-ジー第三プチルー4 -ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジド、および N, N'-ピス[2-(3,5-ジ-第三プチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ) - エチル] - オ キサミドからなる群から選ばれる。

【0035】最も好ましいフェノール系酸化防止剤は、 ネオペンタンテトライルテトラキス(3,5-ジー第三 ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)、n-オ クタデシル-3,5-ジ-第三プチル-4-ヒドロキシ ヒドロシンナメート、1,3,5-トリメチル-2, 4,6-トリス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロ キシベンジル) ベンゼン、1,3,5-トリス(3,5 -ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンジル)イソシア ヌレート、2、6-ジー第三プチル-p-クレゾールま

チルフェノール) である。

【0036】特に興味深い立体障害性アミン化合物は、 ピス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セパケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタ メチルピペリジン-4-イル)セパケート、ジ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル) (3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシベンジル) プチルマロネート、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-トラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、3-n-オクチ ルー7, 7, 9, 9ーテトラメチルー1, 3, 8ートリ アザースピロ[4.5]デカン-2,4-ジオン、トリ ス(2,2,6,6ーテトラメチルピペリジン-4-イ ル) ニトリロトリアセテート、1, 2-ビス(2, 2, 6,6-テトラメチル-3-オキソピペラジン-4-イ ル) エタン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-7-オキ サー3,20-ジアザー21-オキソジスピロ[5. 1. 11. 2] ヘンエイコサン、2, 4-ジクロロー6 - 第三オクチルアミノ-s-トリアジンおよび4, 4' - ヘキサメチレンビス (アミノ-2, 2, 6, 6-テト ラメチルピペリジン)の重縮合生成物、1-(2-ヒド ロキシエチル) -2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンおよびスクシン酸の重縮合生成 物、4,4'-ヘキサエチレンビス(アミノ-2,2, 6,6-テトラメチルピペリジン)および1,2~ジブ ロモエタンの重縮合生成物、テトラキス(2,2,6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) 1, 2, 3, 4-プタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, :2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル) 1, 2, 3, 4-プタンテトラカルポキシレート、2, 4-ジクロロー6-モルホリノーs-トリアジンおよび 4, 4'-ヘキサメチレンピス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)の重縮合生成物、N, N', N'', N''' - テトラキス [(4, 6 - ビス (プチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジ $\lambda - 4 - 4 \mu$) $- \gamma = 1 - 5 \mu$ -1,10-ジアミノ-4,7-ジアザデカン、混合型 [2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル /β, β, β', β'-テトメチル-3, 9-(2, 50 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] - ウンデ

カン) ジエチル] 1, 2, 3, 4-プタンテトラカルポ キシレート、混合型[1,2,2,6,6-ペンタメチ \mathcal{L} \mathcal{L} メチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサス ピロ[5.5] - ウンデカン) ジエチル] 1, 2, 3, 4-プタンテトラカルポキシレート、オクタメチレンビ ス(2,2,6,6ーテトラメチルピペリジン-4ーカ ルポキシレート)、4,4'-エチレンビス(2,2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-3-オン)、N-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イ ル) - n - ドデシルスクシンイミド、N - (1, 2, $2, 6, 6 - \% > 9 \times 5 \times 10^{-4} = 10$ -ドデシルスクシンイミド、N-(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-n -ドデシルスクシンイミド、1-アセチル-3-ドデシ $\mu - 7$, 7, 9, 9, $- F + 5 \times F + 1$, 3, 8 - + 1リアザスピロ[4.5]デカン-2,4-ジオン、ジー (1-オクチルオキシー2, 2, 6, 6-テトラメチル ピペリジンー4-イル) セパケート、ジー(1-シクロ ヘキシルオキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリ 20 ジン-4-イル) スクシネート、1-オクチルオキシー 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシーピペ リジン、ポリ【[6-第三オクチルアミノーsートリア ジン-2,4-ジイル][2-(1-シクロヘキシルオ キシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジンー4-イル) イミノーヘキサメチレンー [4-(1-シクロヘ キシルオキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジ ン-4-イル) イミノ] }、および2, 4, 6-トリス [N-(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-n-ブチルアミ ノ]-s-トリアジンからなる群から選ばれる。

【0037】最も好ましい立体障害性アミン化合物は、 ピス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セパケート、ピス(1,2,2,6,6-ペンタ メチルピペリジンー4-イル)セパケート、ジ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル) (3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシベンジル) ブチルマロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリ ジンおよびスクシン酸の重縮合生成物、2,4-ジクロ ロー6-第三オクチルアミノーs-トリアジンおよび 4, 4'-ヘキサメチレンピス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)の重縮合生成物、N, N', N'', N''' - F + 5 + 7 [(4, 6 - ビス (プチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジ ン-4-イル) アミノ) -s-トリアジン-2-イル] -1,10-ジアミノ-4,7-ジアザデカン、ジー (1-オクチルオキシー2, 2, 6, 6-テトラメチル ピペリジン-4-イル) セパケート、ジー(1-シクロ

ヘキシルオキシー2,2,6,6-テトラメチルピペリ

ジン-4-イル)スクシネート、1-オクチルオキシー2, 2, 6, $6-テトラメチル-4-ヒドロキシーピペリジン、ポリ{<math>[6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン-2$, 4-ジイル[2-(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)イミノーヘキサメチレン-<math>[4-(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)イミノ<math>[N-(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-F

【0038】特に重要なものは、成分(a)が熱可塑性 オレフィンであり、そしてさらに成分(b)が低分子の NOR立体障害性アミンを含む本発明により安定化され た組成物である。特に興味深いものは、成分(a)が殺 虫剤、例えばハロゲン原子またはイオウ原子含有殺虫剤 に曝される農業用フィルムである本発明により安定化さ れた組成物であって、そのような組成物は追加の成分と して金属ステアレートおよび酸化亜鉛を有利に含む。ま た好ましいものは、成分(a)がポリオレフィンフィル ム、繊維、厚形材あるいは、例えばデカプロモジフェニ ルオキシド、エチレンピス- (テトラプロモフタルイミ ド)、またはエチレンピス(ジプロモーノルボルナンジ カルポキシイミド)のようなハロゲン化難燃剤をさらに 含む熱可塑性オレフィン製品である本発明により安定化 された組成物である。本発明により安定化された組成物 において、成分(a)は着色可能な熱可塑性オレフィン (TPO) であってもよい。

【0039】本発明は、2ないし4当量の2,4-ピス [(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テラ 30 メチルピペリジン-4-イル)プチルアミノ]-6-ク ロローs-トリアジンを1当量のN, N'ーピス (3-アミノプロピル)エチレンジアミンと反応させることか らなる、N, N', N'''-トリス {2, 4-ビス [(1-EFDDNEVATE)-2, 2, 6, 6-FF]ラメチルピペリジン-4-イル)アルキルアミノ]-s ートリアジン-6-イル)-3,3'-エチレンジイミ 4-ビス[(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アルキルアミ ノ] - s - トリアジン- 6 - イル} - 3, 3' - エチレ ンジイミノジプロピルアミンならびに上記に定義された 式I、II、IIAおよびIIIで表される架橋型誘導体の混 合物を製造する方法にも関する。好ましくは、2.5な いし3当量の該s-トリアジンを1当量の該アミンと反 応させることを含む方法であり、最も好ましくは1当量 の該アミンに対して3当量の該s-トリアジンである。 このトリス置換化合物には、関連のある従来技術のテト ラ置換化合物に優る利点がある。テトラ置換 s ートリア 50 ジン立体障害性アミンにおいて1-シクロヘキシルオキ

(21)

40

シ基または1-オクチルオキシ基を導入するために使用される第三プチルヒドロペルオキシド酸化カップリング反応は、そのテトラアミン部分の重大な鎖分裂を引き起こし、低分子量の副産物が生じる。本発明の化合物の製造において、1-アルコキシ基はテトラアミン骨格の不存在下において導入されるため、この鎖分裂は除外される。

【0040】以下の例は例証する目的のためだけであり、本発明の範囲をいずれかの様式に限定すると解釈されるものではない。式 I、II、IIAおよびIIIで表され 10る本発明の立体障害性アミン化合物との使用に有用である補助添加剤を以下に示す。

酸化防止剤:ネオペンタンテトライルテトラキス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシヒドロシンナメート),(登録商標イルガノックス1010(IRGANOX 10 10):チバスペシャルティーケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.)製);オクタデシル3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシヒドロシンナメート,

(登録商標イルガノックス1076 (IRGANOX 1076): チバスペシャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty C 20 hemicals Corp.) 製);1,3,5-トリメチルー2, 4, 6-トリス(3, 5-ジー第三プチルー4-ヒドロ キシベンジル)ベンゼン、(登録商標イルガノックス1 3 3 0 (IRGANOX 1330): チパスペシャルティーケミカ ルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製); 1, 2-ビス(3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシヒ ドロシンナモイル) ヒドラジン、(登録商標イルガノッ クス MD 1024 (IRGANOX MD 1024) : チバスペ シャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製);カルシウム[ビス(モノエチル-3, 5 - ジ- 第三プチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネ ート], (登録商標イルガノックス1425 (IRGANOX 1425) : チバスペシャルティーケミカルズ社 (Ciba Spe cialty Chemicals Corp.) 製); 1, 3, 5ートリス (3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート, (登録商標イルガノックス3114 (IRGANOX 3114):チパスペシャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製); 1, 3, 5 ートリス (3-ヒドロキシー4-第三プチルー2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、(登録商標シア ノックス1790 (CYANOX 1790):シテック (Cytec) 製)。

リロ [トリエチルートリス (3, 3', 5, 5'ーテト ラー第三プチルー1、1'ーピフェニルー2、2'ージ イル)ホスフィット」、(登録商標イルガホス12(IR GAFOS 12) : チパスペシャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製);テトラキス(2, 4-ジープチルフェニル)-4,4'-ピフェニレンジ ホスホナイト、(登録商標イルガホスP-EPQ(IRGA FOS P-EPQ) : チバスペシャルティーケミカルズ社 (Ci ba Specialty Chemicals Corp.) 製);トリス(ノニル フェニル)ホスフィット、(登録商標TNPP:ジェネ ラルエレクトリック (General Electric) 製);ピス (2, 4-ジー第三プチルフェニル)ペンタエリスリチ ルジホスフィット、(登録商標ウルトラノックス(ULTR ANOX 626) : ジェネラルエレクトリック (General Elec tric) 製);2,2'-エチリデンビス(2,4-ジ-第三プチルフェニル)フルオロホスフィット、(登録商 標エタノックス398(ETHANOX 398):エチル社(Ethy 1 Corp.)製) 2 - プチル - 2 - エチルプロパン - 1, 3- ジイル-2,4,6-トリ-第三ブチルフェニルホス フィット、(登録商標ウルトラノックス641 (ULTRAN OX 641) : ジェネラルエレクトリック (General Electr ic) 製)。

【0042】 <u>ベンゾフラノン-2-オン:</u>5,7-ジー 第三プチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-2H. -ベンゾフラン-2-オン,(登録商標HP-136: チパスペシャルティーケミカルズ社(Ciba SpecialtyCh emicals Corp.) 製)。

<u>立体障害性アミン:</u>ピス(2, 2, 6, 6-テトラメチ ルピペリジン-4-イル)セパケート, (登録商標ティ ヌピン 7 7 0 (TINUVIN 770) : チパスペシャルティー ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製);1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6- テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンおよびスク シン酸の重縮合生成物, (登録商標ティヌピン622 (TINUVIN 622):チバスペシャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製); N, N', N'', N''' - テトラキス [4, 6-ビス (ブチル -1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル) アミノーs-トリアジン-2-イル]-1,10 - ジアミノー4、7 - ジアザデカン、(登録商標チマッ ソープ119 (CHIMASSORB 119) : チバスペシャルティ ーケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製);4,4'-ヘキサメチレンピス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン) および2, 4-

重縮合生成物、(登録商標チマッソープ944 (CHIMAS SORB 944): チパスペシャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製); 4, 4'ーヘキサメチレンピス (アミノー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン) および2, 4ージクロロー6ーモルホリノーsートリアジンの重縮合生成物、(登録商標シアソープ3346 (CYASORB 3346): シテック (Cytec)製); 2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジンー4ーイルオクタデカノエート、(登録商標シアソープ3853): シテック (Cytec)製); 3ードデシルー 101ー(1ーアセチルー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)ピロリジンー2, 5ージオン、

(登録商標シアソープ3581 (CYASORB 3581):シテ ック (Cytec)製) ; 1, 3, 5 - トリス (N - シクロへ キシル-N-[2-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピ ペラジン-3-オン-4-イル) エチル] アミノ} -s ートリアジン, (登録商標グッドライト3150 (G00D RITE 3150): B. F. グッドリッチ (B.F. Goodrich) 製);ポリ[メチルー3-(2,2,6,6-テトラメ チルピペリジン-4-イルオキシ)プロピル]シロキサ 20 ン, (登録商標ウパシル299 (UVASIL 299):エニケ ム (Enichem) 製); 2, 4-ジクロロー6-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) -ブ チルアミノ-s-トリアジンおよび2,2'-エチレン ービス { [2, 4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピ ペリジン-4-イル) ブチルアミノ-s-トリアジン-8) .

【0043】 NOR立体障害性アミン:ビス(1ーオクチルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジン 30ー4ーイル)セバケート,(登録商標ティヌビン123 (TINUVIN 123):チバスペシャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製); ビス(1ーオクチルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)アジペート; ビス(1ーシクロヘキシルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)アジペート;ビス(1ーシクロヘキシルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)セバケート; 1ーシクロヘキシルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)セバケート; 1ーシクロヘキシルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)セバケート; 1ーシクロヘキシルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)セバケート; 1ーシクロヘキシルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル オクタデ 40カノエート。

難燃剤: トリス(3 ープロモー2, 2 ーピス(プロモメチル)プロピル)ホスフェート,(登録商標 PB370;FMC社(FMC Corp.)製);デカプロモジフェニルオキシド,(DBDPO);エチレンピスー(テトラプロモフタルイミド),(登録商標サイテックスBT-93);エチレンピスー(ジプロモーノルポルナンジカルポキシイミド),(登録商標サイテックスBN-451))。

【0044】 <u>U V 吸収剤:</u> 2-(2-ヒドロキシ-3,

 $5-ジ-\alpha-クミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール, (登録商標ティヌピン234(TINUVIN 234):$ チバスペシャルティーケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.)製);<math>2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール, (登録商標ティヌピン P(TINUVIN P):チバスベシャルティーケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.)製);<math>5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール,

(登録商標ティヌピン327 (TINUVIN 327):チバス ペシャルティーケミカルズ社(Ciba Specially Chemica ls Corp.) 製); 2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第 三アミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール, (登 録商標ティヌピン328 (TINUVIN 328): チバスペシ ャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals C orp.) 製); 2-(2-ヒドロキシ-3- α -クミル-5-第三オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾー ル, (登録商標ティヌピン928 (TINUVIN 928):チ バスペシャルティーケミカルズ社 (Ciba Specialty Che micals Corp.) 製);2,4-ジ-第三プチルフェニル -3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシベンゾエー ト, (登録商標ティヌピン120 (TINUVIN 120):チ パスペシャルティーケミカルズ社(Ciba Specialty Che micals Corp.) 製);2-ヒドロキシ-4-n-オクチ ルオキシベンゾフェノン、(登録商標チマッソープ81 (CHIMASSORB 81):チバスペシャルティーケミカルズ 社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) 製); 2, 4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロ キシー4-オクチルオキシフェニル) -s-トリアジ ン, (登録商標シアソープ1164 (CYASORB 1164): シテック (Cytec)製)。

[0045]

【実施例】

実施例1: 2-クロロー4, 6-ピス[N-(1-シクロヘキシル オキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4 -イル) プチルアミノ] -s-トリアジン 57.7g(0.448mol)の70%第三プチルヒ ドロペルオキシド水溶液、250mlのシクロヘキサン および100mlの飽和食塩水の混合物を激しく攪拌 し、そしてその後その有機層を分離し、そして無水硫酸 マグネシウム上で乾燥する。その乾燥剤を濾過により除 去する。その適液、30.0g(0.056mol)の 2-クロロー4, 6-ビス [N-(2, 2, 6, 6-テ トラメチルピペリジン-4-イル) ブチルアミノ]-s - トリアジンおよび1.0gの三酸化モリブデンを耐圧 ピンに入れ、そして130ないし140℃で加熱する。 その反応混合物は素早く赤色に変化し、そしてこの赤色 が消えるまで加熱を続ける。この反応混合物を冷却し、 50 そして固体を濾過により除去する。濾液を減圧下で濃縮

して油状物を生じさせ、シリカゲルにおける閃光クロマ トグラフィーにより精製し、30.3g(収率74%) の白色ガラス状の表題の物質を得る。この白色ガラス状 物質は本質的に表題の化合物であるが、いくらかの少量 の架橋型物質も存在しているであろう。

【0046】 実施例2:

2-クロロー4、6-ピス[N-(1-オクチルオキシ -2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イ ル) ブチルアミノ] -s-トリアジン

57. 7g (0. 448 mol) の70% 第三プチルヒ 10 構造の異性体に分離することができる。 ドロペルオキシド水溶液、340mlのオクタンおよび 50mlの飽和食塩水の混合物を激しく攪拌し、そして その後その有機層を分離し、そして無水硫酸マグネシウ ム上で乾燥する。その乾燥剤を濾過により除去する。半 分の量のその第三プチルヒドロベルオキシド/オクタン 溶液を30.0g(0.056mol)の2-クロロー 4, 6-ピス [N-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピ ペリジン-4-イル) プチルアミノ] -s-トリアジン および1.0gの三酸化モリブデンと混合し、そしてこ の混合物を還流下で加熱する。水分はディーンースター 20 クトラップに集める。一度その反応混合物は赤色に変化 し、その反応混合物を還流状態で維持したまま、その残 りの第三プチルヒドロペルオキシド/オクタン溶液を3 時間かけて添加する。その赤色を消すために、その混合 物を追加の時間加熱する。その後、反応混合物を室温ま で冷却し、そして固体を濾過により除去する。その濾液 を減圧下で濃縮してコハク色の油状物を生じさせ、シリ カゲルにおける閃光クロマトグラフィー(40:1、ヘ プタン/酢酸エチル)により精製し、32.7g(収率 74%)の無色シロップ状の表題の物質を得る。この無 30 色シロップ状物質は本質的に表題の化合物であるが、少 量の架橋型物質も存在しているであろう。

【0047】実施例3:

2, 4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6,6-テラメチルピペリジン-4-イル)プチルアミ ノ] -6-クロロ-s-トリアジンとN, N'-ピス (3-アミノプロピル) エチレンジアミンの反応 6. 4g (37mmol) のN, N'ーピス (3-アミ ノプロピル) エチレンジアミン、107.6g(147 mmol、4当量) の実施例1で製造された2, 4-ビ ス[(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テ トラメチルピペリジン-4-イル) プチルアミノ]-6 - クロロー s - トリアジンのシクロヘキサン中70%溶 液、および31.0gの20%水酸化ナトリウム水溶液 の混合物を160℃で4時間加熱する。その反応物を冷 却し、60gのシクロヘキサンで稀釈する。その水層を

> 化合物 実施例4 a 寒施例4

除去し、その有機層を濃縮し、そして粗生成物を沈澱さ せるために水を添加する。その固体を中性になるまで水 で洗浄し、そして乾燥し、102gの生成物を得る。 分析:1当量のテトラアミンに対して4当量の該6-ク ロローsートリアジンが使用されたが、平均で3つのト リアジン基だけがアミン骨格に結合することがnmェ分 析により示される。この生成物は架橋型化合物を含む異 性体の混合物である。分取クロマトグラフィーにより、 この混合物を純粋な成分、特に前述した2つの非架橋型

【0048】 実施例4:

2, 4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6,6-テラメチルピペリジン-4-イル)プチルアミ ノ] - 6 - クロロー s - トリアジンとN, N' - ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミンの反応 実施例3の操作を繰り返すが、例外として3当畳の2, 4-ピス[(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) プチルアミ ノ] -6-クロロ-s-トリアジンを使用し、そして反 応を120℃で9時間かけて行う。また、この生成物は 架橋型化合物を含む異性体の混合物である。平均で2. 5ないし3つのトリアジニル基がアミン骨格に結合する ことがnmr分析により示される。DSCにより測定さ れたこの生成物のTgは104ないし118℃である。 【0049】<u>実施例4a:</u>

比較実験

相当する1-シクロヘキシルオキシ化合物を形成するた めに、3,3'-エチレンジイミノジプロピルアミン骨 格に結合した4つの置換型sートリアジニル基を有する 立体障害性アミン先駆体(登録商標チマッソープ905 (CHIMASSORB 905) : チバ (Ciba) 製) を三酸化モリブ デンおよびシクロヘキサンと反応させることにより、 U. S. 5204473の実施例62の化合物を製造す る。この化合物はおそらく、最初の出発原料である登録 商標チマッソープ905 (CHIMASSORB 905) に基づきテ トラ置換型である。しかしながら、この反応状態下でか なりのs-トリアジニル基の分裂および未知の着色した 副産物の形成が起こったであろうこと、および2つのs ートリアジニル基だけがアミン骨格に結合したままであ ろうことが、nmrおよびGPC分析により示された。 実施例4の本発明の"トリ置換型"化合物を、ここでは 実施例4aとして記載されたU.S.5204473の 実施例62のこの従来技術の化合物と区別するために、 それぞれの化合物のTgをDSCにより測定し、そして それぞれの化合物にDSCおよびTGA分析を行う。

[0050]

Tg (℃) 88ないし93 104ないし118 DSC分析''

46

		<u> 開始 (℃)</u>	<u>ピーク (℃)</u>
実施例4a	発熱	1 4 1	173
	発熱	2 2 0	292
実施例4	発熱	2 2 8	2 2 8
	発熱	269	299

TGA分析''

それぞれの重畳損失における温度(℃)

	2 %	10%	50%
実施例 4 a	171	260	3 2 1
実施例 4	254	285	3 8 5

1) DSC走査(350℃まで10℃/分、100ml/分の窒素、Alパン、

 $\sim 10 \text{ mg}$

DSC-誤差の見積り:エンタルピー±10%まで、温度±2℃まで。

2) TGA走査(500℃まで10℃/分、100ml/分の窒素、Alパン、~10mg)

TGA- 誤差の見積り: 温度±5℃まで、重量は絶対値の±0.5%まで。

これらのデータから、U.S.5204473の実施例62の従来技術の化合物と異なる方法により製造された実施例4の本発明の化合物はそれと全く同一の物質ではないということ、および実施例4の本発明の化合物は実 20施例62の従来技術の化合物よりさらに熱に安定であるということが明白である。

【0051】実施例5:

2、4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシー2、2、6、6-テラメチルピペリジン-4-イル) ブチルアミノ]-6-クロローs-トリアジンとN、N・ービス (3-アミノプロピル) エチレンジアミンの反応 実施例4の操作を繰り返すが、例外として2、5当量の 2、<math>4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシー2、2、6、6-テトラメチルピペリジン-4-イル) ブチルアミノ]-6-クロローs-トリアジンを使用する。この 生成物も、架橋型化合物を含む異性体の混合物である。 平均で2、5 ないし3 つのトリアジニル基がアミン骨格 に結合することが <math>n m r 分析により示される。D S C により測定されたこの生成物のT g は 1 0 9 ないし 1 1 6 Cである。

【0052】 <u>実施例6:</u>

2、4ーピス [(1ーシクロヘキシルオキシー2、2、6、6ーテラメチルピペリジンー4ーイル)ブチルアミノ]ー6ークロローsートリアジンとN、N・ーピス(3ーアミノプロピル)エチレンジアミンの反応実施例4の操作を繰り返すが、例外として2、0当量の2、4ーピス [(1ーシクロヘキシルオキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)ブチルアミノ]ー6ークロローsートリアジンを使用し、そして反応を120℃で5時間かけて行う。この生成物は、発型化合物を含む異性体の混合物である。期待された通り、平均で2つのトリアジニル基がアミン骨格に結合することがnmr分析により示される。DSCにより測定されたこの生成物のTgは101ないし114℃であ

る。

【0053】 実施例7:

2、4-ピス [(1-シクロヘキシルオキシー2、2、6、6-テラメチルピペリジンー4-イル)プチルアミノ] -6-クロローs-トリアジンとN、N'-ピス (3-アミノプロピル)エチレンジアミンの反応生成物の精製

実施例4で得られた生成物の混合物の一部をトルエンに溶解し、そして溶離液としてのトルエンで登録商標フェノメネックス(Phenomenex)(10ミクロン)のカラムに通す。画分を集め、ゲル透過クロマトグラフィーにより分析する。溶媒を蒸発留去することにより、トリス置換型生成物と一致する分子量分布を有する物質を単離す30る。

【0054】 実施例8:

純粋な 2 、 4 - \forall λ = ψ = ψ

クロロベンゼン中過剰量の1-オキシー2,2,6,6 ーテトラメチルピペリジン-4-オンおよびヨウ素化シ クロヘキシルの溶液に、水素化トリプチル錫を添加す 40 る。ピス(4-オキソー2,2,6,6-テトラメチル ピペリジン-1-イルオキシ)シクロヘキサン架橋型物 質を少しも含まない1-シクロヘキシルオキシー2, 2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オンを得る ために、この混合物をヘプタン/酢酸エチルでシリカゲ ルに通す。

段階2

上述の段階1において製造された化合物、n - ブチルアミン、メタノールおよび5%炭素上白金触媒の混合物を水素化する(50psi、25℃)。触媒を適過により50除去し、そして濾液を蒸発留去して4 - ブチルアミノー

1-シクロヘキシルオキシー2,2,6,6ーテトラメ チルピペリジンを得る。

【0055】<u>段階3</u>

段階2で製造された化合物の2当量を塩化シアヌルおよびキシレンの混合物に40℃で添加する。水酸化ナトリウムを添加し、そして反応が完了するまで65℃まで加熱する。反応混合物を冷却し、そして水を添加する。稀釈した酸、水でその有機層を洗浄し、乾燥して、そして蒸発留去して2、4-ピス[(1-シクロヘキシルオキシ-2、2、6、6-デトラメチルピペリジン-4-イ 10ル)プチルアミノ]-6-クロローs-トリアジンを得る。その製造方法では、この中間体は明白に、実施例1で作成された中間体を有する場合のような化合物の混合物ではない。

段階 4

N、N'ービス(3-アミノプロビル)エチレンジアミンおよび3.0当量の段階3で製造された化合物の混合物を実施例4の方法に従って反応させる。

【0056】実施例9:

2, 4-ビス [(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6 20 -テラメチルピペリジン-4-イル) プチルアミノ] -6-クロロ-s-トリアジンとN, N'-ビス(3-ア ミノプロピル) エチレンジアミンの反応

N, N'ービス(3ーアミノプロピル)エチレンジアミン、実施例2において製造されたオクタン中の溶液である3当量の2, 4ービス [(1ーオクチルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)ブチルアミノ]ー6ークロローsートリアジン、および20%水酸化ナトリウム水溶液の混合物を、反応が完了するまで120℃で加熱する。その反応混合物を冷却し、有30機層が中性になるまで水で洗浄し、溶媒を蒸発留去して生成物の混合物を得る。そのnmr分析はこの反応の期待された生成物と一致する。

【0057】 <u>実施例10:</u>

2, 4-ビス [(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テラ) メチルピペリジン-4-イル) プチルアミノ] -6-クロロ-s-トリアジンとN, N'-ビス(3-アミノプロピル) エチレンジアミンの反応

N, N'ービス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、シクロヘキサン中の溶液である3当量の2, 4ービ 40 ス[(1-メトキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)プチルアミノ]ー6ークロローsー1, 3, 5-トリアジン、および20%水酸化ナトリウム水溶液の混合物を、反応が完了するまで120℃で加熱する。その反応混合物を冷却し、その有機層が中性になるまで水で洗浄し、溶媒を蒸発留去して生成物の混合物を得る。

置%を含む繊維用銘柄のポリプロピレンを試験添加剤と ドライブレンドし、その後234℃ (450°F) で溶 融混合してペレットにする。その後、そのペレット化さ れ、十分に配合された樹脂を、ヒルス(Hills)実験室 モデル繊維押出機を利用して、246℃ (475°F) で繊維に紡糸する。最終的な615/41デニールを生 じさせるために、41フィラメントの紡糸されたトウを 1:3.2の比率において延伸する。ローソンーヘムフ ィル分析編み機(Lawson-Hemphill Analysis Knitter) でその安定化したポリプロピレン繊維からソックスを編 み、それを89℃bpt、340nmにおいて0.55 kW/cm'で、スプレーサイクルのないSAE J1 885 Interior Automotive conditon) を使用したアトラス (Atlas) 製キセノン-アーク ウェザーオーメーターにおいて曝露する。この 試験における破損は鈍いガラスロッドで"引っ掻かれ た"ときのそのソックスの物理的破損を観測することに より測定される。この破壊的な破損を起こすのが長けれ ば長いほど、より効果的な安定剤系である。本発明の化 合物を含まない対照標準であるソックスは200時間の 曝露後に破損したが、実施例4の本発明の化合物の混合 物を0.25重量%または実施例3の化合物を0.25 重量%含むソックスは700時間の曝露後に破損した。 実施例4の本発明の化合物の混合物を0.5重量%含む ソックスは1000時間後に破損したが、実施例4の化 合物を0.75重量%含むソックスは1000時間経過 しても破損しなかった。

【0059】実施例12:実施例11で製造されたような、その他のプロピレンのソックスを120℃でプルーM (Blue M)強制通風炉において曝露する。破損は実施例11において前に定義された標準により測定する。この破壊的な破損を起こすのが長ければ長いほど、より効果的な安定剤系である。本発明の化合物を含むソックスは良好な熱安定性効力を示す。

【0060】実施例13:フィルム用銘柄のポリエチレンを約10重量%の試験添加剤とドライブレンドし、その後200℃で溶融混合して"マスターバッチ"ペレットにする。所望の最終安定剤濃度を得るために、その"マスターバッチ"をポリエチレン樹脂とドライブルンドする。その後、この安定化され、十分に配合された樹脂を、DOLC1フィルムラインにおいて200℃でプローして150ミクロンの薄膜にする。インフレートフィルムをASTM G26に従って、63℃bpt、340nmにおいて0.35W/m¹で、スプレーサイクルのないアトラス(Atlas)製キセノンーアーク ウェザーオーメーターにおいて曝露する。フィルムはインストロン112(Instron 112)引張試験機を使用して延長におけるいづれかの変化に対して周期的に試験される。そのフィルムにおける延長の%による損失を観測する。そのフィルムにおける延長の%による損失を観測する。そのフィルムにおける延長の%による損失を観測する。

損失を起こすのが長ければ長いほど、より効果的な安定 剤系である。本発明の化合物の混合物を含むフィルムは 良好な光安定性効力を示す。

49

【0061】 実施例14: 顔料、ホスフィット、フェノ ール系酸化防止剤またはヒドロキシルアミン、金属ステ アレート、UV吸収剤あるいは立体障害性アミン安定剤 あるいは式I、II、IIAまたはIII で表される立体障害 性アミン化合物、あるいは立体障害性アミンおよびUV 吸収剤の混合物、を含む熱可塑性オレフィン(TPO) ペレットを射出成型することにより、成型された試験用 10 試料を製造する。純粋な顔料または顔料濃縮物、安定 剤、補助添加剤および市販に入手可能な熱可塑性オレフ ィンから、400° F (200℃) で一般的な万能スク リュー (24:1 L/D) を有するスーペリア/MP M 1" (superior/MPM 1") ー軸スクリュー押出機に おいてその組成物を混合し、水浴中で冷却し、そしてペ レット化することにより、着色TPOペレットを製造す る。得られた配合ペレットを約375°F(190℃) でポイ30M射出成型機 (BOY 30M Injection Molding Machine) において60ミル(0.006インチ)厚の 20 2"×2"のプラックに形成する。ゴム改質剤がその場 で反応したコポリマーまたは、エチリデンノルポルネン のような3つめの化合物を含むまたは含まないプロピレ ンおよびエチレンのコポリマーを含む配合生成物であっ て、このゴム改質剤を配合したポリプロピレンからなる 着色TPO配合物を、N、N-ジアルキルヒドロキシル アミンまたは立体障害性フェノール系酸化防止剤および 有機リン化合物からなる塩基性安定剤系で安定化する。 【0062】最終配合物における全ての添加剤および顔

【0062】最終配合物における全ての添加剤および顔料の濃度を、樹脂を基準とした重量パーセントで表す。 その試験配合物は熱可塑性オレフィンペレットおよび1 つまたはそれ以上の、次に示す成分を含む。

- 0. 0ないし2. 0%の顔料
- 0. 0ないし50. 0%のタルク
- 0. 0ないし0. 5%のホスフィット
- 0. 0ないし1. 25%のフェノール系酸化防止剤

0. 0ないし0. 1%のヒドロキシルアミン

0. 0ないし0. 5%のカルシウムステアレート

0. 0ないし1. 25%のUV吸収剤

0. 0ないし1. 25%の立体障害性アミン安定剤 その成分を押出および成型の以前に、タンブルドライヤ ーでドライブレンドする。自動車技術協会(the Societ y of Automotive Engineers) (SAE J 196 0) 試験方法に従って、試験プラックを金属フレームに 乗せ、70℃プラックパネル温度、340nmにおいて 0.55W/m'、ならびに断続的な光/暗闇のサイク ルおよび水スプレーにより相対的温度が50%における アトラス (Atlas) 製Ci65キセノン-アーク ウェ ザーオーメーターにおいて曝露する。ASTM D22 44-79に従って、反射モードによるアプライド カ ラーシステム (Applied Color Systems) スペクトロフ ォトメーターにおいて測色を実行することにより約62 5キロジュールの間隔で試料を試験する。集められたデ ータはデルタE、L、aおよびbの値を含む。ASTM D523に従って、BYK-ガードナー (GARDNER)

酸み/光沢メーター(Haze/Gloss Meter) において60で光沢測定を行う。

【0063】UV曝露試験

UV放射光に曝露された試験用試料は、ベンゾトリアゾールUV吸収剤および式I、II、IIAおよびIIIで表される立体障害性アミン化合物の組合せからなる光安定剤系により安定されたとき、光分解に対する非常に良い抵抗を示す。安定された試料は特に、従来技術の安定剤系と比較して、光沢の保持の向上を示す。UV曝露における色変化への抵抗も向上する。不飽和の3つ目の成分を含むポリマープレンド、例えばEPDMプレンドは、本発明の系により安定化されたとき、特に向上した性質を示す。全ての場合において、上に概説したように、UV曝露状態下で素早く破損する安定化されていない試料より、その光安定化配合物は光分解に対してより大きな抵抗を示す。

[0064]

	ΔΕ	ΔΕ	光沢い		光沢保	持率%
配合物"	時間	時間	時間	時間	時間	時間
	0_	1868	0_	1868	0_	1868
HALS A (0.2 %) +						
HALS B (0.2 %)	0.0	7.9	74.5	21.4	100	28.7
HALS C (0.2 %) +						
実施例4のHALS(0.2%)	0.0	4.6	79.4	72.2	100	90.9
1 \ C O ! Im +\ 1						

1) 60° において。

2) HALS Aはピス (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セパケートを表す。

HALS Bは4, 4' - \wedge +

HALS Cはビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペ

52

リジン-4-イル) セパケートを表す。

【0065】最終配合物は0.25%のピグメントレッド177 (Pigment Red 177)、0.05%のネオペンタンテトライルテトラキス(3,5-ジー第三プチルー4ーヒドロキシヒドロシンナメート)、0.05%のトリス(2,4-ジー第三プチルフェニル)ホスフィットおよび0.2%の2-(2-ヒドロキシー3,5-ジー第三アミルフェニル)-2H-ペンゾトリアゾールを含む。試料は60ミル厚2"×2"の射出成型されたプラックである。そのUV曝露はSAE J 1960明細 10 替に従って外部自動条件下で導かれる。

【0066】実施例15a:フィルム用銘柄ポリエチレンを10%負荷の試験添加剤とドライブレンドし、その後200℃で溶融混合してマスターバッチペレットにする。その最終安定剤濃度を得るために、そのマスターパッチペレットをポリエチレン樹脂とドライブレンドする。その後、この十分に配合された樹脂をDOLC1フィルムラインを使用して150ミクロンの薄膜に200℃でプローする。得られたフィルムをトタン裏板上の温室において曝露する。通例の塩基に基づく殺虫剤の塗布20を含む処理を行う(例えば6ヶ月毎のナトリウムNーメチルジチオカルポネート、登録商標パパム(VAPAM)および1ヶ月毎の登録商標セスメトリン(SESMETRIN

))。残余の延伸率を観測することで性能を測定する。最初の延伸の50%の損失に対する時間として、破損を定義する。4、4、一へキサメチレンーピス(アミノー2、2、6、6ーテトラメチルピベリジン)および2、4ージクロロー6ー第三オクチルアミノーsートリアジンの重縮合生成物を0、4重量%含む対照標準であるフィルムは160KLYS温室曝露後に破損する。0、4重量%の実施例3の本発明の化合物を含むフィルムは300KLYS温室曝露後にのみ破損する。これらの結果は、式I、II、IIAおよびIIIで表される本発明の化合物の殺虫剤への抵抗を示す。

【0067】実施例15b:実施例15aに記載されるように製造されたマスターパッチペレットを、その最終安定剤濃度を得るために、ポリエチレン樹脂とドライブレンドする。その後、その十分に配合された樹脂をDOLC1フィルムラインを使用して200℃でプローして25ミクロンの薄膜にする。農業用根おおいフィルムの状態に似せるために、得られたフィルムを土の上に曝剤する。3日間、60g/m³での臭化メチル燻蒸殺剤への曝露を含む処理を行う。物理的脆化に対する時間を観測することにより性能を測定する。4、4°ーヘキチルピペリジン)および2、4ージクロロー6ー第三オクチルピペリジン)および2、4ージクロロー6ー第三オクチルピペリジン)および2、4ージクロロー6ー第三オクチルアミノーsートリアジンの重縮合生成物を1.2重量%の実施例3の本発明の化合物を含むフ

ィルムは110KLYS曝露後にも変化しない。これら 50

の結果は、式 I、II、II A およびIII で表される本発明の化合物の熾蒸殺菌剤への抵抗を示す。

【0068】実施例16:温室フィルム試料を実施例15に記載されたように製造するが、これは式1、II、II AおよびIIIで表される本発明の化合物に加えて、金属ステアレートおよび酸化金属も含む。典型的な配合物は0.05ないし2重量%の本発明の立体障害性アミンドのような金属ステアレート、および0.05ないし0.5重量%の亜鉛オキシドまたはマグネシウムオキシドのような酸化金属を含む。効力を実施例15に記載されたように観測する。本発明の立体障害性アミン化合物を含むフィルムは良好な光安定性を示す。

【0069】 実施例17: 実施例11に記載されたようにポリプロピレン繊維を製造する。式I、II、IIAおよびIII で表される本発明の立体障害性アミン化合物に加えて、選択されたハロゲン化難燃剤もその配合物に導入される。そのハロゲン化難燃剤はトリス(3-プロモー2,2-ピス(プロモメチル)プロピル)ホスフェート、デカプロモジフェニルオキシド、エチレンピス(テトラブロモフタルイミド)またはエチレンピス(ジロモーノルボルナンジカルボキシイミド)である。実施例11に記載の光安定に対する標準を使用して、本発明の立体障害性アミンを含むポリプロピレン繊維から編んだソックスは良好な光安定性を示す。

【0070】実施例18:成型用銘柄のポリプロピレン を試験添加剤とドライブレンドし、その後溶融混合して ペレットにする。これは式 I、II、II A およびIII で表 される本発明の立体障害性アミン化合物に加えて、選択 されたハロゲン化難燃剤を含む。そのハロゲン化難燃剤 は、トリス(3-プロモー2, 2-ピス(プロモメチ ル) プロピル) ホスフェート、デカブロモジフェニルオ キシド、エチレンピス (テトラプロモフタルイミド) ま たはエチレンピス(ジプロモーノルポルナンジカルポキ シイミド) である。ペレット化され、十分に配合された 樹脂をポイ50M(BOY 50M) 実験室モデル射出成型機 を使用して試験用試料に形成する。ASTM G26に 従って、試験プラックを金属フレームに乗せ、断続的な 光/暗闇のサイクルおよび水スプレーを有するアトラス (Atlas) 製Ci65キセノン-アーク ウェザーオー メーターにおいて曝露する。延伸の性質における変化に 関して定期的に断続的に試料を試験する。この延伸の性 質の損失を観測することにより、この試験における破損 を測定する。その性質上の損失を起こすのが長ければ長 いほど、より効果的な安定剤系である。本発明の立体障 害性アミン化合物を含むその試験用試料は、良好な光安 定性質を示す。

【0071】<u>実施例19</u>:実施例14に記載されている ように、熱可塑性オレフィン (TPO) ペレットを射出 成型することにより、成型された試験用試料を製造する。この試験用試料には、式 I、II、II A およびIII で表される本発明の立体障害性アミンに加えて、選択された難燃剤も含む。その難燃剤は、トリス(3 - プロモー2、2 - ピス(プロモメチル)プロピル)ホスフェート、デカプロモジフェニルオキシド、エチレンピス(テトラブロモフタルイミド)またはエチレンピス(ジプロモーノルボルナンジカルボキシイミド)である。本発明の立体障害性アミンを含む試料は良好な光安定性活性を示す。

【0072】実施例20:フィルム用銘柄ポリプロピレンを混合し、実施例13に記載されたようにDOLC1フィルムラインを使用して200℃でフィルムへとプローする。この配合物には、式I、II、IIAおよびIIIで表される本発明の立体障害性アミンに加えて、選択された難燃剤を導入する。その難燃剤は、トリス(3ープロモー2、2ーピス(プロモメチル)プロピル)ホスフェート、デカプロモジフェニルオキシド、エチレンピス(テトラプロモフタルイミド)またはエチレンピス(ジプロモーノルボルナンジカルボキシイミド)である。実 20施例13に記載されたように光安定性活性を試験したとき、本発明の立体障害性アミンを含むフィルムは良好な安定性を示す。

【0073】実施例21:実施例14に記載された式 I、II、IIAおよびIII で表される本発明の立体障害性 アミン化合物、顔料および補助添加剤を含む熱可塑性オ レフィン (TPO) ペレットを射出成型することによ り、成型された試験用試料を製造する。試験用試料を1 パックの顔料系で着色し、TPO/顔料相互作用に関し て試験する。着色の前に、試験用試料をまずイソプロパ ノールで拭き、いくらかの埃を除去するために空気送風 する。5分後、これらの試料を粘着促進剤で被覆し、そ の後下塗り、そしてその後所望により透明塗料により被 覆する。これらの様々なコーティングの典型的なフィル ムの厚さは、粘着促進剤に関して0.1ないし0.3ミ ル、下塗りに関して0.6ないし0.8ミル、そして透 明塗料に関して1.2ないし1.5ミルである。着色 後、120℃で30分間、オープンで硬化する。以下の ようにTPO/顔料相互作用を評価するために、試料を 試験する。始めの粘着試験において、透明なセロファン 粘着テープを3mmの交差ハッチングを施した顔料表面 に引くために使用し、あるいは;湿度試験において、着 色したプラックを98%相対湿度を有する雰囲気中に3 8℃で240時間、曝露する。気泡率はASTM D7 14に従って視覚による観測により試験する。本発明の 立体障害性アミン化合物を含む試料は、良好な、上述の 標準により測定されたTPO/顔料相互作用性能を示 す。

【0074】<u>実施例22:</u>ポリプロピレン、ポリエチレ 安定性も示す式 I、II、IIAおよびIII で表される本発 ンホモポリマー、ポリオレフィンコポリマー、または熱 50 明の化合物を任意に含む製品を、実施例22に従って製

可塑性オレフィン(TPO)を含むポリオレフィン樹脂を式 I、II、II A およびIII で表される本発明の立体障害性アミン化合物とドライブレンドし、その後溶融混合してペレットにする。その後、このペレット化され十分に配合された樹脂を、繊維への押出、フィルムへのプローまたはキャスト押出、ポトルへの吹込成型、成型品への射出成型、成型品への熱形成、ワイヤーおよびケーブル外被への押出、あるいは中空品への回転成型のように通常の製品に加工する。本発明の立体障害性アミン化合物を含む材料は、UV光や熱曝露の有害な影響に対して安定性を示す。

実施例23:選択された有機顔料ならびに化学線作用の 光および熱曝露の有害な影響に対する安定性も示す式 I、II、IIAおよびIIIで表される本発明の化合物を任 意に含む製品を、実施例22に従って製造する。

【0075】<u>実施例24:</u>ネオオペンタンテトライルテ トラキス(3,5-ジ-第三プチル-4-ヒドロキシヒ ドロシンナメート)、オクタデシル-3,5-ジ-第三 プチルー4-ヒドロキシヒドロシンナメート、1,3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジー第 三プチルー4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,2 - ビス(3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシヒド ロシンナモイル) ヒドラジン、カルシウム [ビス (モノ エチルー3、5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベン ジル) ホスホネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジー第三プチルー4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌ レートおよび1, 3, 5-トリス(3-ヒドロキシ-4 - 第三プチル-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌ レートからなる群から選択された立体障害性フェノール 系酸化防止剤ならびに化学線作用の光および熱曝露の有 客な影響に対する安定性も示す式 I、II、IIAおよびII I で表される本発明の化合物を任意に含む製品を、実施 例22に従って製造する。

【0076】 実施例25: トリス(2,4-ジー第三ブ チルフェニル) ホスフィット、ビス(2,4-ジー第三 プチルー6-メチルフェニル) エチルホスフィット、 2, 2', 2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラー第三プチルー1, 1'-ビフ ェニルー2, 2'ージイル) ホスフィット]、テトラキ ス(2,4-ジープチルフェニル)4,4'-ジフェニ 40 レンジホスホナイト、トリス (ノニルフェニル) ホスフ ィット、ピス(2、4-ジー第三プチルフェニル)ペン タエリスリチルジホスフィット、2,2'-エチリデン ビス(2,4-ジー第三プチルフェニル)フルオロホス フィットおよび2ープチルー2ーエチルプロパンー1, 3-ジイル-2,4,6-トリ第三プチルフェニルホス フィットからなる群から選択された有機リン安定剤なら びに化学線作用の光および熱曝露の有害な影響に対する 安定性も示す式I、II、IIAおよびIIIで表される本発

造する。

【0077】 実施例26:5, 7-ジ-第三プチル-3 - (3, 4 - ジメチルフェニル) - 2 H - ペンゾフラン - 2 - オンであるペンゾフラノン安定剤ならびに化学線 作用の光および熱曝露の有害な影響に対する安定性も示 す式I、II、IIAおよびIII で表される本発明の化合物 を任意に含む製品を、実施例22に従って製造する。 実施例27:N, N-ジ(水衆化牛脂)アミンの直接的 な酸化により製造されたN、N-ジアルキルヒドロキシ ルアミンであるジアルキルヒドロキシルアミン安定剤な 10 らびに化学線作用の光および熱曝露の有害な影響に対す る安定性も示す式 I、II、IIA およびIII で表される本 発明の化合物を任意に含む製品を、実施例22に従って 製造する。

55

【0078】 実施例28: ピス(2,2,6,6-テト ラメチルピペリジン-4-イル)セパケート、1-(2 ーヒドロキシエチル) -2, 2, 6, 6-テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンおよびスクシン酸の重縮合 生成物、N, N', N'', N''' - テトラキス $[4, 6-\forall x (7\pi y - 1, 2, 2, 6, 6-\forall x)]$ メチルピペリジン-4-イル) アミノ-s-トリアジン -2-イル]-1,10-ジアミノ-4,7-ジアザデ カン、4,4'-ヘキサメチレンピス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン) および2, 4-ジクロロー6-第三オクチルアミノーs-トリアジンの 重縮合生成物、4,4'-ヘキサメチレンピス(アミノ -2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)および 2, 4-ジクロロー6-モルホリノーs-トリアジンの 重縮合生成物、2,2,6,6-テトラメチルピペリジ ン-4-イルオクタデカノエート、3-ドデシル-1- 30 クチルオキシベンゾフェノンおよび2,4-ビス(2. (1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリ ジン-4-イル) ピロリジン-2, 5-ジオン、1, 3, 5-トリス { N - シクロヘキシル - N - [2 -(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペラジン-3-オン -4-イル) エチル] アミノ> -s-トリアジン、ポリ [メチルー3-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリ ジン-4-イルオキシ) プロピル] シロキサン、2, 4 -ジクロロ-6-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペ リジン-4-イル) -プチルアミノ-s-トリアジンお よび2, 2'-エチレン-ピス{[2, 4-(2, 2, 6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルア ミノー s - トリアジン - 6 - イル] アミノトリメチレン アミノトからなる群から選択されたその他の立体障害性 アミン安定剤ならびに化学線作用の光および熱曝露の有

客な影響に対する安定性も示す式Ⅰ、II、IIAおよびII I で表される本発明の化合物を任意に含む製品を、実施 例22に従って製造する。

【0079】 実施例29: ピス(1-オクチルオキシー 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セパケート、ピス(1-オクチルオキシ-2,2,6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、 ピス(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テ トラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、ピス (1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラ メチルピペリジン-4-イル)セパケートおよび1-シ クロヘキシルオキシー2,2,6,6-テトラメチルピ ペリジン-4-イルオクタデカノエートからなる群から 選択されたその他のN-ヒドロキシカルビルオキシ置換 立体障害性アミンならびに化学線作用の光および熱曝露 の有害な影響に対する安定性も示す式I、II、IIAおよ び川で表される本発明の化合物を任意に含む製品を、 実施例22に従って製造する。

【0080】 実施例30:2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-α-クミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾ ール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ペンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒ ドロキシー3,5-ジ第三プチルフェニル)-2H-ベ ンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ 第三アミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 -(2-ヒドロキシ-3-α-クミル-5-第三オクチルフェニル) - 2 H-ベンゾトリアゾール、2, 4-ジ - 第三プチルフェニル-3,5-ジー第三プチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-ヒドロキシ-4-n-オ 4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル) - s - トリアジンからなる群 から選択されたUV吸収剤ならびに化学線作用の光およ び熱曝露の有害な影響に対する安定性も示す式Ⅰ、Ⅱ、 IIAおよびIIIで表される本発明の化合物を任意に含む 製品を、実施例22に従って製造する。明細書または請 求項の記述において、次式

$$-$$

で表される部分が2、2、6、6-テトラメチルピペリ ジル残基(1位と4位において結合される。)である。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヘンリー クラントン グレース アメリカ合衆国、アラバマ 36572、 サツマ、バレンシア アベニュー 605
- (72)発明者 ダグラス ウェイン ホーシー アメリカ合衆国,ニューヨーク 1051 0,プライアークリフ マナー,シンプソ ン ロード 5
- (72)発明者 ピーター ソレラ アメリカ合衆国,ニューヨーク 1090 1,サファーン,イースト メイヤー ド ライブ 20
- (72)発明者 ランガラジャン スリニバッサン アメリカ合衆国,ニューヨーク 1059 1,タリータウン,シャープ 83 エー ,ホワイト プレインス ロード 177